

UNIVERSITE DE GENEVE
DEPARTEMENT DE CHIMIE
MINERALE ET ANALYTIQUE

FACULTE DES SCIENCES
PROFESSEUR W. HAERDI
DR. J. BUFFLE

Etude et application des propriétés voltammétriques des composés d'hydrolyse du fer(III)

Thèse

PRESENTÉE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GENEVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

GIORGIO NEMBRINI

DE RUSSO (TESSIN)

THESE NO. 1775

G E N E V E

IMPRIMERIE DE LA SECTION DE PHYSIQUE

1977

UNIVERSITE DE GENEVE
DEPARTEMENT DE CHIMIE
MINERALE ET ANALYTIQUE

FACULTE DES SCIENCES
PROFESSEUR W. HAERDI
DR. J. BUFFLE

Etude et application des propriétés voltammétriques des composés d'hydrolyse du fer(III)

Thèse

PRESENTÉE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENEVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

GIORGIO NEMBRINI

DE RUSSO (TESSIN)

THESE NO. 1775

G E N E V E

IMPRIMERIE DE LA SECTION DE PHYSIQUE

1977

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
W. HAERDI, professeur ordinaire, J. BUFFLE, chargé de cours,
co-directeurs (Département de chimie minérale et analytique)
et de P.W. SCHINDLER, professeur (Université de Berne) auto-
rise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opi-
nion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 13 octobre 1976

Le doyen:

Jean MULLER



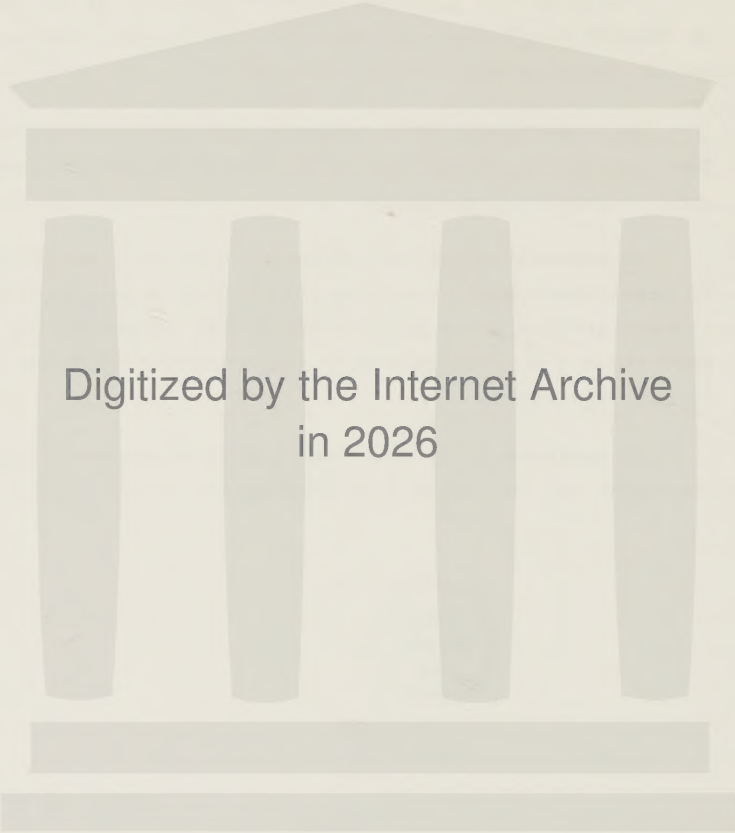
Thèse No. 1775.

J'exprime ici toute ma reconnaissance au professeur D. MONNIER pour l'encouragement et les conseils précieux qu'il m'a donné au début de ce travail.

Je tiens également à présenter mes plus vifs remerciements au Dr. J. BUFFLE pour l'aide et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie aussi le professeur W. HAERDI, directeur du département, pour son aide efficace et pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à cette recherche, ainsi que le professeur P. W. SCHINDLER pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie enfin tous ceux qui directement ou indirectement ont collaboré à la réalisation de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545915_0016

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
I. RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE	2
I.1. Etudes à l'équilibre	2
I.1.1. Potentiométrie et spectrophotométrie	2
I.1.2. Susceptibilité magnétique	5
I.2. Formation de polymères de poids moléculaire élevé	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Solutions hydrolysées du fer(III)	7
I.2.3. Isolement et caractérisation du polymère	8
I.2.4. Propriétés spectrales	9
I.2.5. Mössbauer et susceptibilité magnétique	10
I.2.6. Etude par rayons-X et structure	11
I.2.7. Stabilité du polymère	12
II. PARTIE EXPERIMENTALE	14
II.1. Appareillage	14
II.1.1. Voltammétrie	14
II.1.2. Chromatographie sur gel	16
II.1.3. Light scattering et microscopie électronique	17
II.1.4. Destabilisation par "Jar test"	18
II.2. Produits	18
II.3. Préparation des solutions	19
III. COMPORTEMENT VOLTAMMETRIQUE DES SOLUTIONS HYDROLYSEES DU FER(III) ET CARACTERISATION DE L'ESPECE REDUCTI- BLE	22
III.1. Introduction	22
III.2. Morphologie des vagues polarographiques	23
III.3. Evolution des vagues polarographiques avec le temps	27

III.4.	Effet du pH sur les vagues polarographiques	30
III.5.	Nature des espèces associées à la vague polarographique	33
III.5.1.	Introduction	33
III.5.2.	Séparation du polymère par chromatographie sur gel	33
III.5.3.	Détermination du poids moléculaire de l'espèce associée à la deuxième vague polarographique par dispersion de la lumière	38
III.5.4.	Etude du polymère par microscopie électronique	41
III.6.	Etude voltammétrique à pH 7.0	45
III.6.1.	Introduction	45
III.6.2.	Conditions pour l'étude voltammétrique	45
III.6.3.	Etude du système Fe(III)-TEA-Oxalate variable à pH 7.0	46
III.6.4.	Etude de l'effet complexant de la TEA à pH 7.0	49
III.6.5.	Etude voltammétrique à pH 7.0	54
III.7.	Conclusion du chapitre	55
IV.	ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ESPECES POLYMERISEES DU FER(III) EN RELATION AVEC LEURS PROPRIETES COLLOIDALES	56
IV.1.	Introduction	56
IV.2.	Etude qualitative des réactions chimiques et électrochimiques à l'électrode	56
IV.2.1.	Nature faradaïque de la deuxième vague polarographique	56
IV.2.1.1.	Courbes courant-temps	57
IV.2.1.2.	Variation du courant avec la hauteur de la colonne (h)	58
IV.2.1.3.	Variation du courant avec la température	60
IV.2.2.	Etude du processus de transfert de charge et des réactions associées	61
IV.2.2.1.	Polarographie d.c.	61
IV.2.2.2.	Voltammétrie cyclique	64
IV.2.2.3.	Polarographie alternative	66
IV.3.	Interprétation quantitative de la deuxième vague polarographique	70

IV.3.1.	Schéma de réduction électrochimique	70
IV.3.2.	Equation de la deuxième vague polarographique	73
IV.4.	Vérification expérimentale du schéma de réduction	80
IV.4.1.	Influence de la hauteur de la colonne (h)	80
IV.4.2.	Influence du pH	83
IV.4.3.	Calcul de r/p et de (qr/p -s) à partir de $E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$	83
IV.4.4.	Relation $E = f(i)$	87
IV.5.	Conclusion	87
V.	APPLICATION DES TECHNIQUES VOLTAMMETRIQUES A L'ETUDE DES PROPRIETES DES SOLUTIONS HYDRO- LYSEES DU FER(III)	89
V.1.	Etude de la composition du polymère et de la composition des solutions non fractionnées	89
V.2.	Discussion sur les causes de la stabilité du polymère	94
V.3.	Application au contrôle de la stabilité des colloïdes	95
V.3.1.	Introduction	95
V.3.2.	Etude de la stabilité cinétique des solutions hydrolysees du fer(III)	97
V.3.3.	Cinétique de disparition de l'espèce adsorbable	99
V.3.4.	Destabilisation des colloïdes	103
V.3.5.	Calcul du rapport Al/Si dans LUDOX-AM	108
	CONCLUSION	111
	BIBLIOGRAPHIE	113

I N T R O D U C T I O N

Le fer(III) s'hydrolyse en donnant lieu d'abord à des composés hydroxylés mononucléaires et polynucléaires puis aux oxydes hydratés thermodynamiquement stables. Toutefois, l'équilibre peut être atteint très lentement et le plus souvent les solutions hydrolysées se trouvent dans un état métastable. Les différentes étapes de cette hydrolyse ont été étudiées et les constantes de formation des complexes ont été calculées à partir de mesures effectuées au moyen de différentes techniques. Si les premiers complexes sont relativement faciles à étudier ce n'est plus le cas lorsqu'on a affaire à des solutions qui sont dans un état de sursaturation par rapport aux oxydes cristallins.

Dans ce travail on montre la possibilité d'application des techniques voltammétriques à l'étude de ces solutions et plus particulièrement à l'étude des phénomènes qui se manifestent sur la goutte de mercure de manière à déterminer la nature de l'espèce réactive et le mécanisme de réduction.

La connaissance détaillée de ces phénomènes nous permettra d'étudier la possibilité d'utilisation de ces techniques dans le contrôle du traitement des eaux. En effet, les sels du Fer(III) sont encore largement utilisés pour destabiliser les colloïdes minéraux et organiques qui se trouvent dans les eaux naturelles. Les produits d'hydrolyse du fer(III) s'adsorbent sur les colloïdes ou modifient la structure de la double couche et favorisent ainsi leur précipitation.

La quantité de fer(III) ajoutée doit être contrôlée pour assurer une élimination complète et pour éviter une restabilisation par inversion de charge due à l'adsorption d'un excès de composés hydroxylés chargés positivement.

L'efficacité de cette opération est souvent contrôlée actuellement de manière tout à fait empirique. L'approche au moyen des

méthodes voltammétriques devrait permettre de mieux connaître le mécanisme de destabilisation de ces colloïdes et d'aborder sous un autre angle l'étude des interactions entre métaux hydrolysés et particules colloïdales.

Ce travail comporte trois parties: un exposé des résultats préliminaires et du comportement des solutions hydrolysées du fer(III) sur l'électrode à goutte de mercure, une étude du mécanisme de réduction de l'espèce électroactive caractérisée dans la première partie et quelques applications de ces résultats.

I. RESUME DE LA BIBLIOGRAPHIE

I.1. Etudes à l'équilibre

I.1.1. Potentiométrie et spectrophotométrie

L'hydrolyse du fer(III) a fait l'objet de nombreuses publications. Parmi les travaux consacrés à l'étude de ce système complexe ceux de Hedström (1) sont certainement les plus complets. Cette étude, placée dans le cadre d'une vaste investigation sur l'hydrolyse des métaux polyvalents, effectuée sous la direction de L.G. Sillén, aboutit à la conclusion que parmi les produits d'hydrolyse il y a formation de complexes polynucléaires. Hedström put montrer que le Fe^{+3} s'hydrolysait en formant des complexes binucléaires, en mesurant les concentrations de H^+ et de Fe^{+3} libre à l'équilibre dans des solutions dont la concentration totale du fer(III) variait entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-2}$ M et le pH était compris entre 1.0 et 3.0, suivant la concentration totale en fer(III). La force ionique (I) était fixée à 3.0 avec du NaClO_4 de façon à maintenir constants les coefficients d'activité. La concentration de H^+ était mesurée au moyen d'une électrode de verre et la présence d'une concentration connue de Fe^{+2} lui permettait de mesurer celle du Fe^{+3} libre grâce à une électrode de platine. Le pH des solutions était fixé par addition de NaHCO_3 . Pendant la titration les électrodes atteignaient des valeurs stables 10 minutes après chaque addition de base. Des titrations effectuées en sens inverse donnaient les mêmes valeurs de potentiel et pH. Dans ces conditions il a été possible d'interpréter toutes les valeurs obtenues en utilisant seulement trois complexes soit, $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ dont les constantes de formation ont été calculées. La méthode permet de faire la distinction entre $\text{Fe}_2(\text{OH})^{+5}$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ mais pas entre le dernier complexe et Fe_2O^{+4} . Hedström considérait que le complexe μ -dihydroxi-di Fer était le plus plausible.

Ces résultats ont été confirmés par la suite par Biedermann (2) qui de plus a postulé l'existence d'un complexe trinuéculaire. En utilisant des techniques de calcul plus récentes il a obtenu pour les constantes de complexes des valeurs permettant de mieux ajuster les courbes théoriques à celles obtenues expérimentalement. Plus récemment Ciavatta et Grimaldi (3) proposent l'existence d'un complexe polynucléaire dont la formule est $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{+2}$.

Siddal et Vosburgh, Milburn et Vosburgh et ensuite Milburn (4,5,6) ont déterminé par spectrophotométrie les constantes K_{11} et K_d cette dernière décrivant la dimérisation



Leur étude est la plus complète effectuée sur ce système au moyen de cette technique. L'influence de la force ionique et de la température sur les différentes constantes a été étudiée et les constantes thermodynamiques calculées sont en accord avec celles obtenues par Arnek et Schlyter (7) qui les ont obtenues en mesurant la chaleur de formation des produits d'hydrolyse par titration enthalpique en milieu 3 M en NaClO_4 . Des études plus récentes confirment ces résultats (8). Pour des solutions très acides ($\text{pH} = 0$) le complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ présente une bande de transfert de charge à 246 nm dont le coefficient d'extinction moléculaire est de $4250 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. A cette bande est superposée une seconde à 210 nm dont le coefficient d'extinction moléculaire est voisin de 2000. L'augmentation du pH de la solution provoque l'apparition de deux points isosbestiques, l'un à 225 nm et l'autre à 273 nm, le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ ayant deux bandes d'absorption, l'une à 218 nm et l'autre à 298 nm. Dès que le pH est voisin de 2.4 les courbes ne passent plus par les points isosbestiques.

Le dimère présente une bande d'absorption à 335 nm. Si l'on détermine la valeur de la constante en milieu nitrate il faut tenir compte de la contribution de l'ion nitrate qui absorbe à 303 nm. L'erreur sur la constante β_{22} déterminée en milieu nitrate sera donc plus grande qu'en milieu ClO_4^- qui lui n'absorbe pas à ces longueurs d'onde.

Wendt et collaborateurs (9-11), par des mesures cinétiques, ont mesuré la vitesse de dissociation du dimère en $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, celle-ci étant relativement lente et de l'ordre de $1 \pm 0.5 \text{ sec}^{-1}$. La vitesse de dimérisation est par contre plus élevée et de l'ordre de $450 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$. La cinétique de dissociation du dimère en Fe^{+3} en milieu acide fort est décrite par la relation

$$\text{vitesse} = (k_1 + k_2 [\text{H}^+]) \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$$

où $k_1 = 0.35 \text{ sec}^{-1}$ et $k_2 = 3.5 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ à 25°C et dans NaClO_4 3 M. Ces résultats sont confirmés par Sommer et Margerum (12) qui ont avancé l'hypothèse que k_1 pouvait être reliée à l'énergie d'activation de la rupture du pont $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Fe}$, celle-ci précédant la dissociation.

I.1.2. Susceptibilité magnétique

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$, du fait de ses 5 électrons non appariés, a un moment magnétique de 5.92 Magnétons de Bohr (M.B.).

Mulay et Selwood (13) en 1955 décrivent l'évolution du moment magnétique des solutions de fer(III) en fonction du pH et de la température. Si l'on diminue l'acidité des solutions aqueuses de fer(III) la susceptibilité magnétique diminue. Cette diminution est interprétable en postulant le dimère diamagnétique. Toutefois, il semble peu probable que l'interaction entre les ions ferriques dans les complexes polynucléaires soit suffisamment forte pour réaliser un couplage complet des électrons non appariés surtout s'ils sont pontés par deux hydroxydes comme on le suppose généralement, au lieu

d'un pont oxo . En effet, ce couplage est marqué pour les complexes comportant un pont oxo dans une symétrie linéaire. (14,15). Par contre dans les complexes comportant un double pont hydroxo tel que le complexe $[(pic)_2 Fe(OH)_2 Fe(pic)_2]$ (16) ce couplage est faible. Schugar et coll. (17) ont montré que les valeurs de Mulay et Selwood sont en meilleur accord avec la valeur de 3.7 M.B. par fer dans le dimère, qui est proche de celle mesurée pour des complexes pontés par des groupes OH (16). Cette valeur est aussi proche de celle du polymère décrit plus loin. Il est possible que Mulay et Selwood aient effectué leurs mesures sur des solutions contenant déjà passablement de polymère. Cependant, des mesures effectuées par Judkins et Connick (18) sur la résonance magnétique de O^{17} rendent le problème plus complexe. Leurs résultats ne sont expliquables qu'en utilisant les constantes de Biedermann (2) et en assignant une contribution constante au trimère et supposant le dimère diamagnétique.

Les propriétés magnétiques et la structure du dimère restent encore incertaines malgré les récents travaux de Knudsen et coll. (19) dont les conclusions vont dans le sens du pont oxo entre les atomes de Fe.

I.2. Formation de polymères de poids moléculaire élevé

I.2.1. Introduction

Les solutions hydrolysées du fer(III) forment des particules de taille élevée dont les propriétés avaient été observées et étudiées sous l'angle de la chimie colloïdale classique (20). Pour cela ces solutions étaient soumises à des dialyses de façon à obtenir des suspensions colloïdales exemptes d'électrolytes. Toutefois, même après dialyse prolongée contre de l'eau distillée, ces solutions retenaient toujours des quantités appréciables d'ions négatifs qui restaient adsorbés sur les

particules colloïdales à cause de la forte charge positive de ces dernières. On a accordé peu d'importance aux particules qui pouvaient se former immédiatement lors de l'hydrolyse. Jander et Winkel (21) ont émis l'hypothèse de la présence d'une série continue d'isopolycomplexes, contenant de 1 à 50 atomes de Fer, formés graduellement par formation de ponts oxo ou hydroxo jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille suffisante pour ensuite précipiter. En vue des travaux plus récents il apparaît que les solutions hydrolysées contiennent des particules dont le poids moléculaire est défini et dont la taille varie entre 60 et 100 Å. Ceci a pu être mis en évidence grâce à des techniques utilisées plus couramment en biologie telles que la microscopie électronique et l'ultracentrifugation (22,23).

I.2.2. Solutions hydrolysées du fer(III)

Lors des études à l'équilibre, la dissolution des sels de fer(III) ne peut se faire que dans des solutions acides car autrement il y a formation de précipité à l'interface solide-liquide. Le pH désiré est ensuite fixé au moyen d'une base telle que NaHCO_3 pour éviter la formation de composés polynucléaires dont la dissolution est très lente. L'utilisation d'une base forte pour alcaliniser la solution provoque l'apparition d'un précipité amorphe aux rayons-X dont l'évolution en oxydes hydratés stables dépend fortement du mode de préparation de la solution.

Biedermann et Schindler ont montré (24) que le produit ionique $K_s = [\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^3$ est reproductible et constant après 200 heures. De leurs travaux il apparaît que plusieurs des solutions utilisées par Hedström dans les études à l'équilibre étaient en réalité dans un état métastable. Toutefois l'absence d'hystérèse dans les valeurs des deux électrodes utilisées en effectuant la titration dans les deux

sens fait que, dans ces conditions, les constantes obtenues sont valables. Si l'on définit R comme étant le quotient entre

la concentration de base ajoutée pour fixer le pH et la concentration en $[\text{Fe}^{+3}]$ total on remarque que, au delà de $R = 0.5$, on peut constater un déplacement du potentiel de l'électrode de platine en fonction du temps. Ce déplacement avait été attribué à la précipitation des oxydes hydratés. Toutefois, pour des valeurs de $R = 2.5$ les solutions obtenues sont parfaitement limpides et, suivant les conditions, évoluent peu avec le temps. Au delà de $R = 2.5$ les solutions précipitent rapidement. En étudiant les solutions dont R est compris entre 0.5 et 2.5 au moyen de l'ultracentrifugation on peut mesurer un coefficient de sédimentation de $7 \pm 1 \text{ S}$ ($\text{S} = \text{Svedberg}$). Dans ce domaine, l'augmentation de R résulte en une augmentation de la surface du pic enregistré, laquelle est proportionnelle à la quantité de polymère en solution. Spiro et coll. (22) en concluent que pour $R > 0.5$ la quantité de polymère augmente mais la taille reste constante car le coefficient de sédimentation varie très peu. La variation du potentiel a pu être associée à la formation de ce polymère en utilisant la même technique qu'Hedström.

I.2.3. Isolement et caractérisation du polymère

On peut isoler le polymère de la solution par filtration sur gel ou par ultracentrifugation (22, 25, 26). En faisant passer sur une colonne de gel une solution dont R est compris entre 0.5 et 2.5 on obtient deux fractions. Celle qui est exclue est lyophilisée immédiatement. Après lyophilisation on obtient une poudre brune qui est soluble instantanément dans l'eau en pH neutre ou acide. Cette substance a été caractérisée par ultracentrifugation et on a déterminé son poids moléculaire (22). Le coefficient de sédimentation est

le même que celui de la solution non-séparée. Le rapport OH/Fe de la fraction isolée est de 2.5 et il ne varie que très peu même si le rapport R de la solution dont il a été isolé est inférieur. Spiro et coll. (22) ont aussi pu photographier au microscope électronique le polymère obtenu par dissolution de la substance lyophilisée. Le polymère apparaît comme des sphères bien séparées dont le diamètre varie entre 60 et 110 Å mais est proche de 70 Å pour la plupart d'entre elles. L'aspect sphérique est confirmé aussi par des mesures de viscosité.

I.2.4. Propriétés spectrales

Les spectres infrarouge du polymère ont été utilisés pour le caractériser et pour en estimer son contenu en eau qui est relativement élevé même après séchage sur P_2O_5 sous vide. Cette estimation se fait par comparaison entre la bande due à l'eau qui apparaît vers 1630 cm^{-1} et celle due au nitrate lié qui apparaît à 830 cm^{-1} , selon la méthode mise au point et utilisée par Brady (27) et coll. La courbe d'étalonnage est construite en mesurant les intensités relatives des deux bandes dans des mélanges appropriés de KNO_3 et $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. D'après ces mesures et à partir de la formule empirique du complexe ils émettent l'hypothèse que l'eau et le nitrate sont fixés sur les atomes de fer qui se trouvent à la surface de la sphère. Le polymère présente, en outre, des bandes intenses à 700 cm^{-1} et à 450 cm^{-1} avec un épaulement à 500 cm^{-1} ainsi qu'une bande relativement faible à 270 cm^{-1} . L'absence d'une forte bande à 850 cm^{-1} conduit Hewkin et coll. (28) à exclure la présence d'une liaison oxo linéaire entre les deux atomes de fer(III).

Le spectre U.V. et visible du polymère en solution ne donne pas de bande nette et présente dans l'U.V. une bande très large, avec des épaulements à 280 nm et 470 nm. Cette bande s'étale

dans le visible en produisant la couleur brun foncée des solutions.

I.2.5. Mössbauer et susceptibilité magnétique

Les paramètres mesurés en spectroscopie Mössbauer soit δ , le déplacement isomérique, et ΔE_q , le dédoublement quadripolaire, permettent d'obtenir des renseignements sur la structure et la nature de la liaison Fe - O - Fe dans les complexes polynucléaires. Ces paramètres sont comparés à ceux mesurés sur des complexes dont la structure a été déterminée aux rayons-X. Les solutions hydrolysées sont refroidies en plongeant

les capillaires contenant la solution dans l'azote liquide. Knudsen et coll. (19) obtiennent des valeurs de δ et ΔE_q de 0.31 mm/sec et 1.67 mm/sec respectivement pour une solution 0.67 M en fer(III) dont le rapport R est inférieur à 0.5. Pour des valeurs de R plus élevées et jusqu'à R = 2.0 il obtient les valeurs de 0.25 et 0.66 mm/sec pour les paramètres δ et ΔE_q respectivement. Les spectres sont enregistrés à la température de 100°K. La valeur de 1.67 mm/sec est proche de celle d'autres complexes haut spin du fer dont la liaison est du type pont μ -oxo-di fer c'est à dire LFe-O-FeL ou L représente plusieurs ligands tels que HEDTA et salen (condensation entre éthylènediamine et aldehyde salicylique). Cette valeur est identique à celle du complexe $(\text{Fe HEDTA})_2 \text{O}^{-2}$ dont Lippard et coll. (14) ont montré qu'il s'agissait d'un dimère oxo-ponté par analyse aux rayons-X. Knudsen et coll. admettent que dans leurs conditions de pH et pour R inférieur à 0.5 il n'y a pas de formation de complexes polynucléaires comprenant plus que deux Fe. Par comparaison ils postulent que le pont entre les deux atomes de fer est du type μ -oxo-di Fer presque linéaire, similaire à celui des complexes étudiés.

Par contre, pour des valeurs plus élevées de R, les paramètres

mesurés sont plutôt en accord avec ceux mesurés pour le polymère isolé et sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour des complexes dont le pont est du type μ -di-hydroxo-di Fer-. La valeur de 0.66 pour ΔE_q est comparable à celle mesurée dans le complexe $(pic)_2Fe(OH)_2Fe(pic)_2$ (pic = pyridine-2-carboxylate) dont le dédoublement quadripolaire vaut 0.78 mm/sec (29,19) mais dont les bandes sont moins symétriques. Les valeurs de ΔE_q concordent avec celles mesurées par Brady et coll. (27) pour le polymère isolé par Spiro soit 0.67mm/sec. Knudsen et coll. en déduisent que le polymère ne se forme pas à partir de condensation de dimères.

La susceptibilité magnétique mesurée pour le polymère correspond à un moment magnétique de 3.1 M.B. par fer. Le moment magnétique mesuré sur des solutions fortement hydrolysées par Schugar et coll. était de 3.7 M.B.(17). La diminution de la valeur de 5.92 à 3.7 M.B. avait été interprétée par eux comme due à un échange partiel de spin entre les deux atomes de fer adjacents, analogue à celui constaté dans les complexes plus petits.

I.2.6. Etude par rayons-X et structure

Grâce à un appareillage spécialement conçu pour l'étude des solutions par diffraction des rayons-X Brady et coll.(27) ont étudié des solutions concentrées du polymère isolé selon la technique décrite par Spiro. Par l'intermédiaire des fonctions de distribution radiale ils ont pu calculer que chaque atome de fer est entouré par 3.6 à 4.1 atomes d'oxygène aproximativement. Ceci est incompatible avec la structure octaédrique qu'on admet généralement pour les complexes du fer(III), et indiquerait au contraire une coordination tétraédrique. Leurs résultats excluent également la possibilité d'une liaison entre les deux atomes de fer par un double pont entre tétraèdres liés par un côté à cause de l'absence de pic à la distance prévue dans la distribution

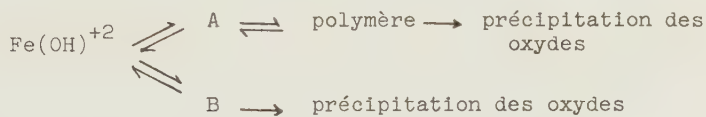
radiale. A partir de ces considérations ils proposent un modèle de structure qui serait celle d'un ruban replié sur lui-même pour former une structure globulaire à la surface de laquelle seraient fixés les molécules d'eau et les ions nitrate. Cette structure permet de tenir compte du fait que dans le polymère le fer est tetracoordonné alors que dans les oxydes cristallins et les oxyhydroxydes la coordination octaédrique est la plus commune.

I.2.7. Stabilité du polymère

Sommer (30) a étudié en détail la stabilité du polymère. Le spectre visible, le coefficient de sédimentation et la vitesse de décomposition par l'acide dépendent tous du vieillissement du polymère. L'augmentation du coefficient de sédimentation est très faible et ne peut pas être reliée simplement à la formation du précipité. En solution aqueuse le polymère peut être conservé presque indéfiniment (22). Cette stabilité est attribuée à des raisons cinétiques, l'énergie d'activation de transformation du polymère en oxyde étant probablement très élevée en raison des différences de structure décrites auparavant. L'addition de base dans la solution de polymère a pour effet une précipitation immédiate.

Knight et Sylva (31) ont, pour leur part, proposé un mécanisme de précipitation dans lequel le polymère agit comme un agent masquant pour le fer(III) en l'empêchant de précipiter. Selon eux, le fait que le temps nécessaire à l'apparition d'un précipité passe par un minimum pour $R = 0.6 - 0.7$ ne peut s'expliquer qu'en admettant un mécanisme dans lequel sont présents deux processus en compétition. Pour $R < 0.5$ le processus de précipitation est prédominant tandis que pour $R > 0.75$ le processus de formation des polycations domine et peut inhiber la précipitation soit par incorporation dans le polymère d'espèces à poids moléculaire faible soit par libération de

protons. Dans ce mécanisme $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+2}$ (B) est considéré comme le précurseur des oxydes cristallins alors que $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ (A) serait le précurseur des polycations suivant le schéma:



II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Appareillage

II.1.1. Voltammétrie

Les polarogrammes ont été enregistrés au moyen des polarographes PAR (Electrochemistry system 170), TACUSSEL (modules PRT 30 et UAP 4), BECKMAN (Electroscan) et METROHM E 261. Les électrodes et les cellules polarographiques sont des accessoires METROHM. L'électrode indicatrice était celle à gouttes de mercure tombante dont les capillaires avaient les caractéristiques suivantes: débit du mercure: $1.56 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$ et $2.47 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$; temps de goutte: 4.00 sec et 2.75 sec; hauteur de la colonne: 30 cm. L'électrode de référence utilisée était $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 0.1 \text{ M}/\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}/\text{solution}$. Les potentiels sont donnés par rapport à cette électrode de référence. Toute autre modification de l'électrode de référence est indiquée dans le texte. Lorsque NaClO_4 était utilisé comme électrolyte de base, la solution du pont contenait NaNO_3 à la place de KNO_3 . L'électrode auxiliaire était un fil de platine.

Les mesures effectuées en voltammétrie cyclique et celles en "cathodic stripping" ont été faites sur goutte de mercure pendue (HMDE) METROHM BM 503. En polarographie alternative le temps de goutte était fixé par un frappeur PAR (drop timer 172). Les potentiels étaient contrôlés au moyen d'un potentiomètre digital METROHM E 500 avec une précision de $\pm 0.1 \text{ mV}$. Les valeurs de pH étaient mesurés avec un pH-mètre digital METROHM E 500 avec une précision de $\pm 0.01 \text{ pH}$ et une électrode combinée METROHM EA 125. Le pH-mètre était étalonné en échelle d'activité conventionnelle au moyen de solutions de référence selon Bower et Bates (32).

Les études de destabilisation des solutions colloïdales ont été effectuées en utilisant la technique du "cathodic stripping". Pour cette technique on a utilisé un microdoseur METROHM E 503. On formait la goutte au bout du capillaire après avoir fixé le potentiel initial de balayage à la valeur désirée. Après une durée, t_{ads} , arbitrairement choisie entre la formation de la goutte et le début du balayage, celui-ci était effectué et le pic de réduction enregistré. L'agitation était enclenchée immédiatement après la formation de la goutte. Dans les études de destabilisation le temps de préadsorption t_{ads} , a été fixé à 1 minute avec une surface de la goutte d'environ 2 mm^2 correspondant à 4 graduations du microdoseur. Le potentiel initial était fixé à + 0.200 V et la vitesse de balayage était de 17 mV/sec. Après l'arrêt de l'agitation le temps d'homogénéisation était de 30 sec.

Dans toutes les expériences la température était maintenue constante à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Les calculs de la distribution des espèces en fonction du pH ont été effectués avec la calculatrice de table HEWLETT-PACKARD 9100. Les autres calculs avec la calculatrice WANG 600.

II.1.2. Chromatographie sur gel

Dans les expériences de séparation par chromatographie sur gel nous avons utilisé une colonne dont les caractéristiques étaient les suivantes: diamètre 16.5 mm, hauteur 150 mm. La colonne est remplie de Sephadex G-25 dont le domaine de fractionnement est compris entre 1000 et 5000 unités de P.M. Le volume d'exclusion, V_o , déterminé au moyen de Bleu Dextrane (34) à $0.3\%.\text{cm}^{-2}$ était de 15 ml. Dans chaque cas la colonne était équilibrée au moyen d'une solution de HNO_3 dont le pH et la force ionique étaient les mêmes que ceux de la solution à séparer. La même solution d'acide est aussi utilisée pour l'élution. La concentration en fer(III) dans chaque fraction était déterminée colorimétriquement par la méthode au SCN^- (33). Les différentes fractions éluées seront caractérisées par la constante $K_{\text{sép}}$ définie par

$$K_{\text{sép}} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o}$$

où V_t est le volume total de la colonne et V_e est le volume d'élution du composé étudié. Ces paramètres sont en effet plus facilement mesurables que ceux qu'on utilise souvent pour caractériser le comportement d'un soluté dans la filtration sur gel, qui tiennent compte du volume interne de la matrice. Ce dernier est égal à $V_t - V_o - m_g v_g$ où m_g représente le poids du gel et v_g le volume spécifique partiel de la matrice de gel. La constante $K_{\text{sép}}$ est plus accessible pratiquement. Elle est nulle si le composé n'est pas retenu par le gel (poids moléculaire élevé) et vaut 1 s'il est complètement retenu (poids moléculaire faible).

II.1.3. "Light scattering" et microscopie électronique

Les mesures de "light scattering" ont été effectuées avec un appareil FICA (PGD 42000) et les indices de refraction des solutions ont été mesurés avec un refractomètre différentiel ZEISS dans les laboratoires de CIBA-GEIGY PHOTOCHEMIE.

Les photos au microscope électronique ont été obtenues avec un microscope JEM T 7 et l'ombrage était effectué dans une table d'évaporation HITACHI au moyen d'un alliage Pt-Pd avec un angle d'ombrage 1:10 selon les conditions utilisées par Spiro et coll. (22). La substance obtenue après lyophilisation était diluée au moyen de HNO_3 10^{-3} M puis vaporisée sur une feuille de mica fraîchement clivée. Celle-ci était ensuite placée dans la table d'évaporation. Après ombrage elle était carbonée perpendiculairement. Le film de carbone était détaché en plongeant la feuille de mica dans l'eau distillée sous un angle de 45° . Le film se détache souvent difficilement et on améliore la récupération en entaillant les côtés avec une lame de rasoir. Il est ensuite recueilli sur une grille de cuivre servant de support pour l'étude au microscope.

Contrairement à Spiro et coll. nous avons utilisé pour la calibration une réplique de réseau de la Maison Fullam INC. New York dont la distance entre les crêtes est de 0.453μ . Cette méthode est préférable à celle comportant l'emploi de boules de latex de diamètre connu, utilisée par Spiro, qui nécessite un comptage élevé de boules pour éviter des erreurs de calibration.

II.1.4. Destabilisation par "Jar test"

Les mesures de destabilisation par "Jar test" ont été effectuées avec un appareil HYDROCURE (Bonneuil s/Marne). La vitesse de rotation est d'abord maintenue à 100 rpm pendant 4 minutes après le mélange des réactifs et ensuite diminuée à 40 rpm pendant 16 minutes. La mesure de la turbidité se fait sur la solution surnageante après 5 minutes de décantation. On mesure la transmission de la lumière à 650 nm dans une cuve de 1 cm d'épaisseur.

II.2. Produits

Les solutions hydrolysées ont été préparées en dissolvant du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ p.a. de la Maison MERCK dans l'eau distillée, en vérifiant auparavant qu'il n'était pas hydrolysé en surface. Le produit TRITON X-405 de la Maison ROHM et HAAS COMP. a été obtenu par l'intermédiaire de la Maison MERCK.

Le mercure utilisé pour les expériences sur goutte pendue, provenait de la Maison MERCURE INDUSTRIE (France) et était garanti à 99,99999%. L'azote que l'on utilise pour dégazer les solutions de l'oxygène dissous était garanti à 99,995% par la Maison Bertholet S.A. Tous les autres réactifs étaient aussi des produits MERCK p.a.

Pour les études de destabilisation on a utilisé deux types de silice: LUDOX-AM (DU PONT DE NEMOURS) et MIN-U-SIL (BRITISH INDUSTRIAL SAND LTD., Olbury, Narlêy, Worcester). LUDOX-AM est une silice amorphe dont la surface est comprise entre 210 et 230 m^2/g et dont le diamètre des particules est de 13-14 nm.

MIN-U-SIL 5 est une silice cristalline dont le diamètre des particules est de environ 5μ et la surface approximativement de $5 \text{ m}^2/\text{g}$. La première est obtenue commercialement en suspension (30% en SiO_2) à pH 10 et doit être titrée au moyen de HNO_3 pour ramener le pH à la valeur choisie.

MIN-U-SIL doit être préalablement lavé avec HCl (1:1) puis centrifugé et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH ait atteint la valeur de 5.0. Environ 10 lavages et centrifugations successives sont nécessaires pour atteindre ce but. On fixe alors le pH au moyen de HNO_3 dilué.

La charge de LUDOX-AM est maintenue négative à la fois en raison du remplacement d'une partie des atomes de Si de surface par de l'aluminium et aussi par dissociation des groupes silanol de surface. En pH acide, ceux-ci peuvent être considérés comme non dissociés et la charge fixée est alors indépendante du pH. Il en résulte que le colloïde est stable même à des pH relativement bas.

Dans le cas de MIN-U-SIL on ne peut pas éviter des phénomènes de décantation en raison de la taille relativement grande des particules. Toutefois la solution étant constamment agitée ces phénomènes n'ont pas été pris en considération d'autant plus que la décantation est relativement lente.

II.3. Préparation des solutions

Les concentrations des solutions de Fe(III) utilisées étaient inférieures à 10^{-2} M et variaient généralement entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et 10^{-4} M . Dans les études d'adsorption des complexes hydroxylés du fer(III) sur les colloïdes la concentration totale de fer(III) variait entre 10^{-6} et 10^{-4} M . Le mode de préparation de ces solutions a une grande importance. Lorsqu'on ajoute de la base à une solution aqueuse de Fe(III) la couleur de la solution passe du jaune pâle au brun très foncé. Si la base est forte et la vitesse d'homogénéisation

faible un précipité d'hydroxyde de fer(III) se forme immédiatement lors de l'adjonction du fait de la trop grande concentration locale en ions OH^- . Cet effet peut être diminué

en utilisant une base faible telle que HCO_3^- et en agitant vigoureusement la solution. Sans cela on risque de former des quantités trop élevées de complexes à haut poids moléculaire, dont la cinétique de dissociation est lente.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour la préparation de ces solutions:

- a) On prépare une solution stock de fer(III) en dissolvant du nitrate de fer dans de l'eau distillée. Pendant la dissolution la solution est agitée vigoureusement et le sel est ajouté par petites quantités de façon à obtenir une concentration totale de 10^{-2}M en fer (III). Le pH de cette solution se stabilise à 2.37 ± 0.02 . Cette solution stock est utilisée pour la préparation des solutions finales et doit être préparée immédiatement avant son utilisation. Cependant, sa composition change très lentement avec le temps. Cette solution est diluée à la concentration finale, $[\text{Fe}]_t$. De façon à obtenir des valeurs de pH croissantes on ajoute très lentement des volumes croissants de solution de KHCO_3 10^{-1}M . La concentration de base ajoutée de cette manière est définie par $[\text{OH}]_t$. Pendant l'addition de KHCO_3 la solution est agitée vigoureusement et on y fait barboter un courant d'azote pour éliminer le CO_2 formé.
- b) On prépare une solution stock $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en fer(III) en dissolvant le nitrate de fer dans une solution de HNO_3 0.5 M . Cette solution est alors diluée à la concentration de fer désirée, $[\text{Fe}]_t$, et le rapport $R = [\text{OH}]_t / [\text{Fe}]_t$ est ensuite fixé à zéro par adjonction de KHCO_3 0.5 M jusqu'à neutralisation de l'excès d'acide. L'excès de base désiré, $[\text{OH}]_t$, est fixé par adjonction de KHCO_3 0.1 M dans les mêmes conditions qu'auparavant. Bien que le rapport R ne repré-

sente pas l'état chimique de la solution, ce paramètre est pratique pour caractériser les solutions et comparer les propriétés de solutions différentes.

L'étude des propriétés des solutions préparées par ces deux méthodes ont montré qu'elles se comportent de manière identique (ch.III. 4.)

Dans les expériences effectuées en présence de Triethanolamine (TEA) on a préparé les solutions en dissolvant le nitrate de fer(III) dans une solution d'oxalate 10^{-1} de façon à complexer le fer(III) pour éviter sa précipitation. Cette solution est ensuite additionnée de la quantité nécessaire de TEA préalablement neutralisée au pH 7.0 au moyen d'acide perchlorique ou nitrique selon la nature de l'électrolyte de base qui fixait la force ionique à 1.0 M. Lors de l'étude de l'influence de la concentration de l'oxalate sur le potentiel de demi-vague le mode de préparation des solutions était légèrement modifié: dans ce cas la neutralisation de la TEA était effectuée avec de l'acide oxalique, afin de ne pas dépasser la force ionique désirée.

Toutes les solutions étaient protégée de la lumière de façon à éviter une réduction photochimique du complexe Fe(III)-oxalate (35).

Pour les expériences de destabilisation on a utilisé la substance obtenue après lyophilisation de la fraction exclue par le gel, en séparant une solution dont le rapport R était fixé à 2.0. On a préparé chaque fois une solution fraîche en dissolvant 10 mg de substance dans 10 ml d'eau distillée. Le pH de cette solution était de 3.40 et la concentration totale en Fer(III), déterminée colorimétriquement, était de $1.05 \cdot 10^{-3}$ M.

III. COMPORTEMENT VOLTAMMETRIQUE DES SOLUTIONS HYDROLYSEES DU FER(III) ET CARACTERISATION DE L'ESPECE REDUCTIBLE

III.1. Introduction

Jusqu'ici l'hydrolyse du fer(III) a été étudiée en détail surtout au moyen des techniques potentiométriques et spectroscopiques. Ces dernières permettent d'étudier le type de liaison et la structure des complexes au niveau moléculaire. Par contre, à notre connaissance, les méthodes voltamétriques n'ont jamais été utilisées pour ces études. Il nous a semblé cependant, qu'elles permettraient d'élargir le domaine d'étude car les résultats des mesures électrochimiques sont fortement influencés par la constitution du milieu dans lequel elles s'effectuent et sont donc potentiellement plus aptes à étudier les propriétés d'une particule en relation avec son environnement, même si elles ne donnent pas de renseignements aussi précis que les méthodes spectroscopiques au niveau de la structure moléculaire.

Depuis son invention la polarographie s'est donnée des bases théoriques (36) qui permettent par une analyse détaillée des résultats expérimentaux, d'obtenir des informations sur le mécanisme de réduction à l'électrode. Ainsi l'application des méthodes polarographiques aux composés de coordination permet d'en étudier la stabilité, la composition, les vitesses et les mécanismes de réaction ainsi que les relations entre la structure de ces composés et leur comportement red-ox (37). Dans ce chapitre nous montrerons les possibilités de ces techniques dans l'étude de l'hydrolyse du fer(III) en décrivant le comportement des solutions hydrolysées sur la goutte de mercure et en essayant de caractériser l'espèce réductible.

III. 2. Morphologie des vagues polarographiques

A des valeurs de pH inférieures à 2.0 le fer(III) se réduit, sur électrode de mercure à goutte tombantes en produisant une vague polarographique dont le potentiel de demi-vague, $E_{\frac{1}{2}}$, est plus positif que le potentiel d'oxydation du mercure dans ce milieu (fig. 1, courbe 1). Le courant limite de cette vague i_t est indépendant du pH pour des valeurs de pH inférieures à 2.0. Pour des valeurs supérieures à 2.0, i_t diminue et il apparaît une nouvelle vague polarographique dont le potentiel de demi-vague, $E_{\frac{1}{2}}^2$, est plus négatif que +0.050 V (fig. 1, courbe 2-6)

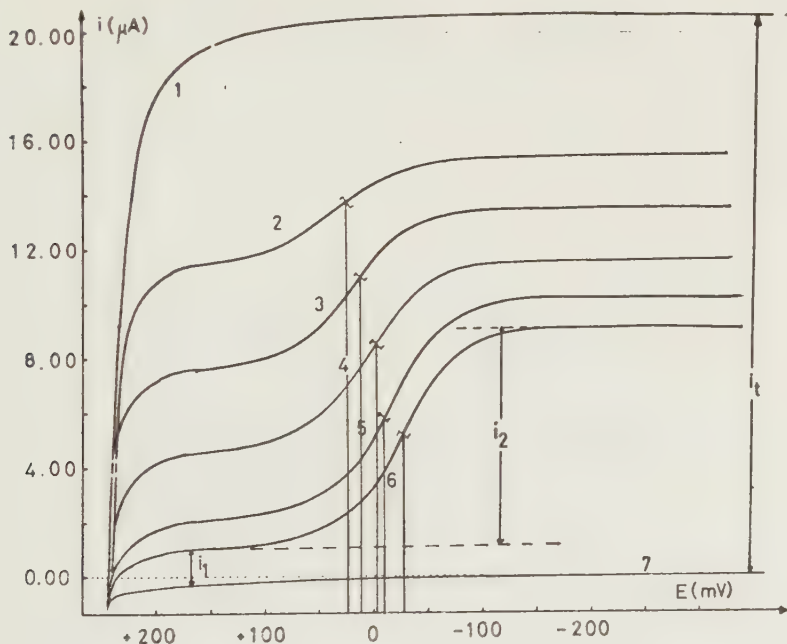


Figure 1

Vagues polarographiques de solutions hydrolysées de fer(III), enregistrées 24 h après la préparation des solutions. TRITON-X 405: 0.002%. Temps de goutte: 2.75 sec. Débit de mercure: 2.47 mg/sec. $[Fe]_t: 5.10^{-3} M$

1: pH = 1.5 2: pH = 2.35 3: pH = 2.43 4: pH = 2.51
5: pH = 2.63 6: pH = 2.75 7: blanc

Cette vague présente un maximum polarographique. Ce maximum (fig.2) attribué aux fortes propriétés tensio-actives des espèces hydrolysées de poids moléculaire élevé. En effet, simultanément à l'apparition du maximum, la tension superficielle de la solution devient telle que le mercure se disperse en fines gouttelettes. L'adjonction de TRITON-X 405 à la solution (0.002%) supprime le maximum de la vague sans modifier son courant limite i_2 (fig.2).

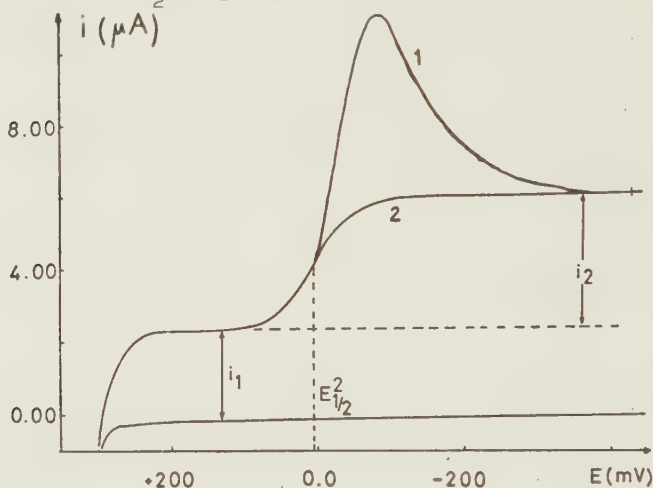


Figure 2

Polarogrammes enregistrés sur des solutions hydrolysées de Fe(III) en présence (2) et en absence (1) de suppresseur de maximum. $[Fe]_t = 5 \cdot 10^{-3}$ M ; $R = 1.0$; TRITON-X-405 = 0.002%
 $m = 1.56$ mg/sec ; $t = 4.00$ sec ; $pH = 2.27$; $T = 25^\circ C$

L'adsorption des espèces hydrolysées du fer(III) sur le mercure est mise en évidence par cathodic stripping sur goutte de mercure pendue en utilisant une électrode de type Kemula (microdoseur METROHM E 503), selon la technique décrite au chapitre II par. 1.4.. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 3 .

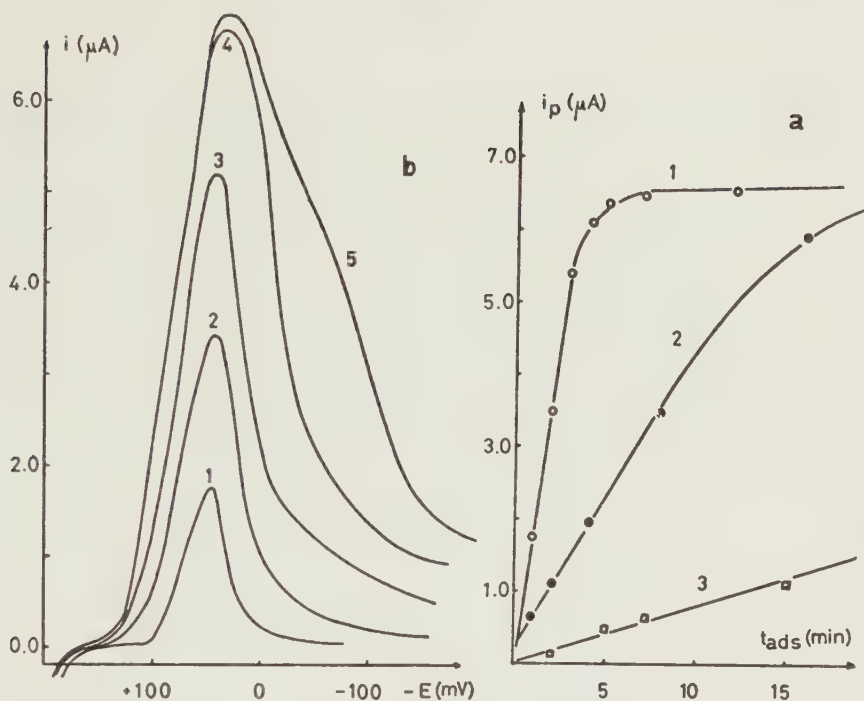


Figure 3

"Cathodic stripping" de solutions hydrolysées de fer(III) sur goutte pendue de mercure (HMDE). Surface de la goutte: 2.2 mm^2 ; température: 25°C . Age des solutions: 1 jour

a) 1: $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.45$, $v = 100 \text{ mV/sec}$

2: $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.75$, $v = 50 \text{ mV/sec}$

3: $[\text{Fe}]_t = 2.5 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} 3.29$, $v = 100 \text{ mV/sec}$

b) $[\text{Fe}]_t = 10^{-3}$, $\text{pH} = 2.45$, 1: $t_{ads} = 1 \text{ min}$ 2: $t_{ads} = 2 \text{ min}$

3: $t_{ads} = 3 \text{ min}$ 4: $t_{ads} = 10 \text{ min}$ 5: $t_{ads} = 20 \text{ min}$

La figure 3 a montre l'évolution de la hauteur du pic, i_p , avec t_{ads} pour plusieurs concentrations totales de fer(III), le potentiel initial de balayage étant constant. Cette figure montre clairement qu'il y a accumulation de l'espèce réactive à la surface de l'électrode pendant t_{ads} . Ce phénomène d'adsorption du dépolariseur est également indiqué par l'allure relativement symétrique du pic de réduction. Pour des concentrations

totales en fer(III) ou des valeurs de t_{ads} élevées ces pics se déforment et leur interprétation devient plus difficile (fig. 3 b). Une étude plus détaillée du processus électrochimique décrite dans le chapitre suivant, montre également que la deuxième vague observée en polarographie normale, est de nature faradaique et qu'elle correspond à la réduction d'une espèce hydrolysée du fer(III) adsorbée sur l'électrode. L'analyse des courbes polarographiques ne peut se faire en présence d'un maximum. Pour cette raison tous les polarogrammes ont été enregistrés en présence de TRITON-X 405.

Dans la suite on appellera, en polarographie normale:

- i_1 : le courant limite de la première vague c'est à dire la vague polarographique correspondant au courant observé pour $E < E_{\frac{1}{2}}^2$ (fig 1).
- i_2 : le courant limite de la deuxième vague, soit la vague polarographique dont le potentiel de demi-vague est $E_{\frac{1}{2}}^2$ (fig. 1)
- i_t : le courant limite de la solution de fer(III) étudiée au pH inférieurs à 1.5. A ce pH le fer est sous forme de Fe^{+3} ou de $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ qui sont tous les deux réductibles sur électrode de mercure. En effet, afin de vérifier que le courant i_t correspondait bien à la réduction de toutes les formes de fer(III) dissous, on a déterminé le rapport entre i_t et le courant limite, i_{ox} , d'une solution de fer(III) en milieu oxalate 0.1 M à pH 5.0. La valeur obtenue est de 1.03. La légère différence entre i_{ox} et i_t peut être attribuée aux différences entre les coefficients de diffusion de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$. Pour ces "complexes simples" on peut calculer un rapport i_t/c de 4.26 A.ml, c étant la concentration totale de Fe(III) dans la solution.

III.3. Evolution des vagues polarographiques avec le temps

Les solutions présentent toujours une évolution après leur préparation. La couleur de la solution change, après homogénéisation, du jaune très pâle au brun rouge. La figure 4 qui montre la variation de i_1 , i_2 et $E_{1/2}^2$ en fonction du temps, indique un changement relativement rapide de tous ces paramètres pendant les premières deux heures, suivi d'une évolution beaucoup plus lente.

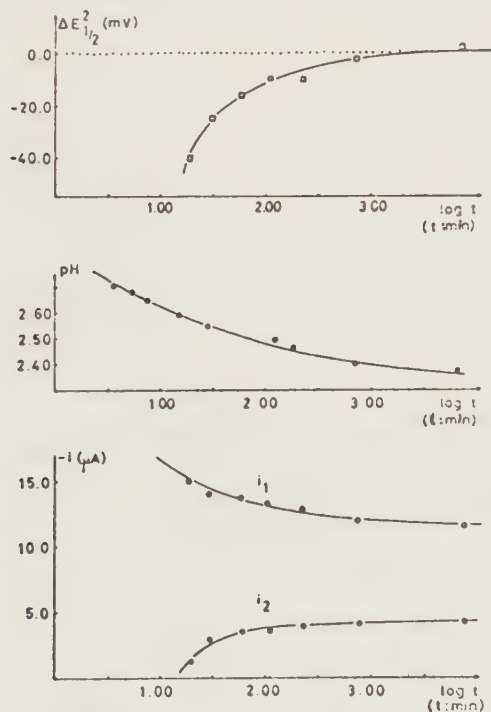


Figure 4

variation de i_1 , i_2 et $E_{1/2}^2$ avec le temps. Temps de goutte: 2.0 s
 débit du mercure: 2.47 mg/s. $R = 1.0$. $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$
 $\Delta E_{1/2}^2 = E_{1/2}^2(\infty) - E_{1/2}^2$; $E_{1/2}^2(\infty)$ = valeur de $E_{1/2}^2$ pour $t = \infty$.

Nous avons admis que après une période de 5 heures ces paramètres pouvaient être considérés comme constants pendant le temps nécessaire à l'enregistrement d'une série de solutions (quelques heures). L'évolution des paramètres polarographique de ces solutions a été suivie pendant une période de plusieurs jours. Dans les figures 5,6 on montre l'évolution de i_2 et $E_{1/2}^2$ avec le pH et le temps. Les valeurs de $E_{1/2}^2$ sont relativement constantes avec le temps pour des valeurs de pH ou des rapports R élevés. Au contraire i_2 diminue avec le temps, ce qui pourrait correspondre à une polymérisation lente.

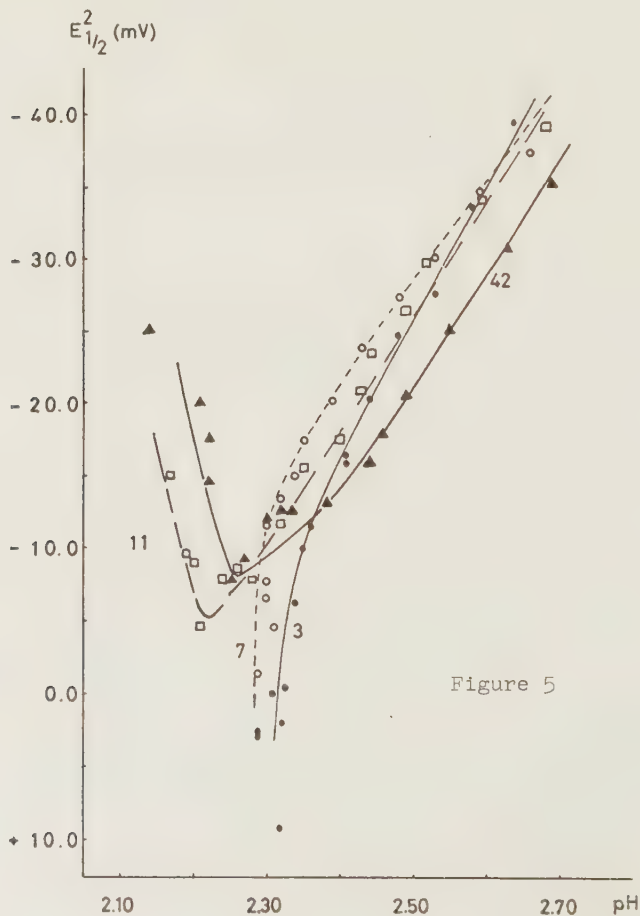


Figure 5

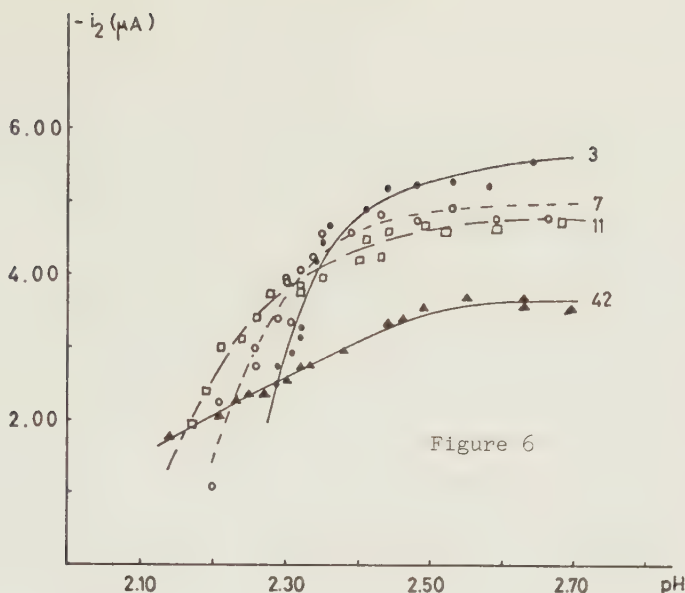


Figure 5 , 6

Evolution des courbes $i_2 = f(\text{pH})$ (figure 5) et $E_{1/2}^2 = f(\text{pH})$ (figure 6) en fonction du temps. $[\text{Fe}]_t = 5.10^{-3}\text{M}$.

Temps de goutte: 4.00 sec . Débit du mercure: 1.56 mg/sec

Les polarogrammes sont enregistrés 3 jours (●), 7 jours (○) 11 jours (□) et 42 jours (▲) après la préparation des solutions.

La faible variation des valeurs de $E_{1/2}^2$ avec le temps pour des valeurs de R et pH élevées peut s'expliquer par la présence dans la solution d'une espèce réductible dont la structure est stable dans ces conditions. Par contre l'évolution relativement rapide de $E_{1/2}^2$ pour des valeurs de R et pH inférieures à 0.8 et 2,25 respectivement est en accord avec le mécanisme proposé par Knight et Sylva (31) qui postulaient que ces solutions aboutissaient à la précipitation par un processus différents que celles ayant un rapport R élevé. La diminution de i_2 avec le temps peut être expliquée soit par l'augmentation de la taille du polymère conduisant à une diminution du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, soit par une diminution du nombre d'ions Fe(III) réductibles

dans le polymère en raison de la transformation progressive des ponts hydroxo en ponts oxo au fur et à mesure du vieillissement.

III.4. Effet du pH sur les vagues polarographiques

Le rôle du pH est montré dans la figure 7. On peut constater par comparaison des valeurs symbolisées par des ronds ou des triangles noirs avec celles symbolisées par des signes blancs que les deux modes de préparation décrits auparavant (ch.II, par. 3) conduisent aux mêmes résultats polarographiques. La figure 7 met en évidence l'importante influence du pH sur le processus de réduction de la particule responsable de la deuxième vague polarographique.

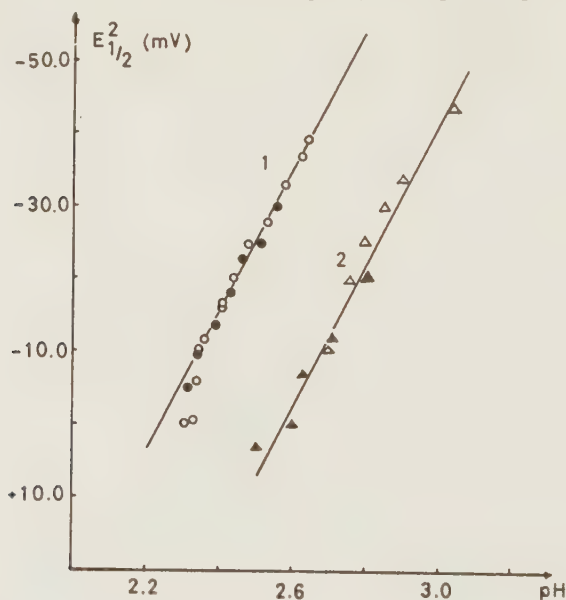


Figure 7

Variation de $E_{1/2}^2$ avec le pH. Polarographie d.c. Les polarogrammes sont enregistrés 24 h après la préparation des solutions.

Temps de goutte: 4.00 sec. Débit du mercure: 1.56 mg/sec.

1: $[\text{Fe}]_t = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ 2: $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$

○ ▲ solutions préparées selon la procédure a (ch.II.3)

● ▲ solutions préparées selon la procédure b (ch.II.3)

La figure 8 montre la variation des rapports i_1/i_t (courbe 4) et de i_2/i_t (courbes 1,2,3), appelés ici Q, avec le pH. Si les valeurs des coefficients de diffusion des espèces réductibles associées aux deux vagues étaient égales, ces rapports représenteraient les fractions de fer(III) combiné dans les deux types de particules responsables de ces deux vagues. Si l'on analyse l'influence du pH sur les rapport i_1/i_t (courbe 4) et i_2/i_t (courbe 1,2,3) par rapport à son effet sur les rapports $[\text{FeOH}^{+2}]/[\text{Fe}]_t$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}]/[\text{Fe}]_t$ calculés théoriquement à partir des constantes de Hedström (1) dans les conditions de l'étude polarographique on peut qualitativement associer la première vague à une réduction de complexes mononucléaires tandis que la deuxième vague correspond plus probablement à la réduction d'espèces plus polymérisées. (fig. 8). La nature polynucléaire des espèces responsables de la deuxième vague est indiquée par le fait que le rapport i_2/i_t diminue avec la concentration totale en fer (III) (courbes 1-3). Toutefois, le polymère dont la réduction est associée à la deuxième vague polarographique n'est certainement pas $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ car l'équilibre entre $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ et $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ est rapide. (10). La réduction de ce complexe devrait donc avoir lieu dans la première vague. En fait la deuxième vague est due plus vraisemblablement à la présence de complexes à haut degré de polymérisation qui ne sont pas en équilibre rapide avec les complexes "simples" tels que $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ ou $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$.

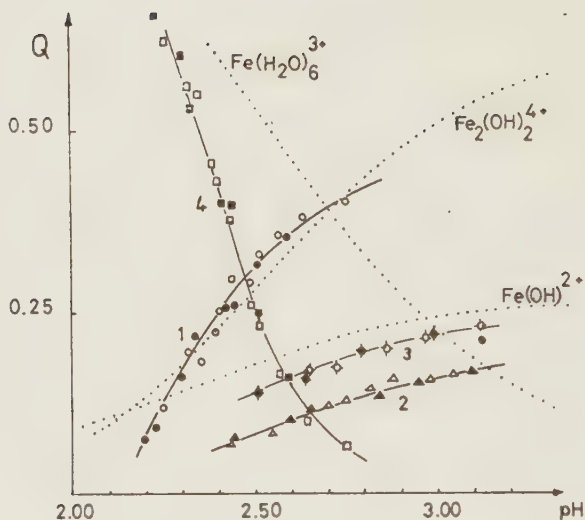


Figure 8

Variation des courants limites en fonction du pH. Les vagues polarographiques sont enregistrées 24 h après la préparation des solutions. Temps de goutte: 2.75 sec. Débit du mercure: 2.47 mg/sec.

1: $Q = i_2/i_t$, $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$ 2: $Q = i_2/i_t$, $[Fe]_t = 5.10^{-4} M$

3: $Q = i_2/i_t$, $[Fe]_t = 1.10^{-3} M$ 4: $Q = i_1/i_t$, $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$

○ △ □ ♦ solutions préparées selon la procédure a (ch.II.3)

● ▲ ■ ◆ solutions préparées selon la procédure b (ch.II.3)

..... courbes théoriques de $i_1/[Fe_1(OH)_j]/[Fe]_t$ calculées à partir des constantes données dans la littérature (1) pour $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$

III. 5. Nature des espèces associées à la vague polarographique

III. 5.1. Introduction

Les résultats des paragraphes précédants combinés à ceux décrits dans la littérature (1,22) semblent indiquer qu'on peut associer la seconde vague polarographique à une espèce polynucléaire. Toutefois les techniques voltammétriques utilisées ne permettaient pas de vérifier directement l'existence d'une telle espèce.

Des informations plus précises étant nécessaires pour déterminer la nature de l'espèce associée à la vague polarographique nous avons cherché à la séparer préalablement, tout en étant conscients du fait que toute utilisation de méthode de séparation ne peut que perturber les équilibres entre les différentes espèces, et conduire à une modification du système. Nous avons utilisé la technique employée par Spiro et coll. qui, de toutes celles décrites dans la littérature (sch. I) nous a semblé la plus apte au but recherché. En effet elle nécessite un appareillage relativement simple et présente l'avantage sur les autres méthodes de permettre une séparation en quelques dizaines de minutes. La cinétique de décomposition du polymère étant lente on peut admettre que l'état de la solution n'est pas trop modifié.

III. 5.2. Séparation du polymère par chromatographie sur gel

La méthode de séparation décrite au chapitre II, est la même que celle utilisée par Spiro et coll. (22) et Henry et coll. (25). Chaque fraction éluée est soumise à l'analyse polarographique et la concentration de fer(III) est déterminée par colorimétrie selon la méthode décrite au chapitre II.1.2. La variation des courants i_1 et i_2 ainsi

que celle de la concentration totale de fer(III) dans chaque fraction, c , est montrée dans la figure 9 pour différents rapports R . Comme Spiro et coll. et Henry et coll. (22,25) on observe la présence de deux bandes lors de l'élution de solutions hydrolysées de fer(III) ayant des rapports R de 1.0 et 2.0. Ces deux bandes sont bien définies et facilement reconnaissables par leur couleur différente.

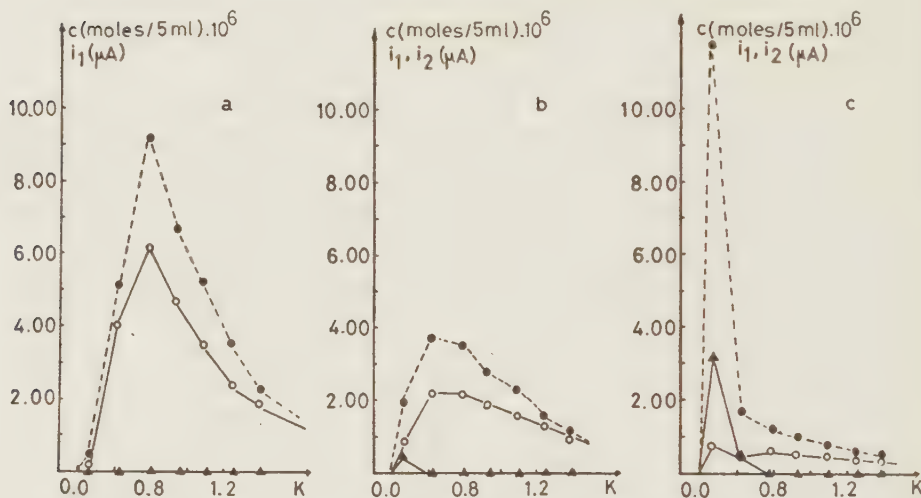


Figure 9

Séparation d'une solution hydrolysée de fer(III) de conc. initiale $10^{-2}M$ sur Sephadex-G 25.

a: $R = 0.0$

b: $R = 1.0$

c: $R = 2.0$

● concentration totale de Fe(III)

○ i_1

▲ i_2

La première, élue au volume d'exclusion ($K_{\text{sép}} = 0$) est de couleur brun rouge, tandis que l'autre, élue seulement à

$K_{\text{sép}} = 0.8$ est de couleur jaune pâle. Il faut noter que si, sur la figure 9, la séparation des deux pics est mauvaise, cet effet est dû à la nécessité de récolter, pour chaque fraction, un volume de solution suffisamment grand pour permettre l'analyse polarographique. Il en résulte une diminution de la sélectivité. Pour des valeurs élevées de R une partie du fer(III) reste adsorbée sur le gel et ne peut être éluée qu'avec une solution d'acide phosphorique 0.1 M. La détermination colorimétrique de la quantité totale de fer élué de la colonne nous permet d'estimer à 48.0% et 52.4% les quantités de fer ainsi adsorbées pour les solutions dont les rapports R étaient de 1.0 et 2.0 respectivement. La solution correspondant à $R = 0.0$ ne donne lieu qu'à une seule bande apparaissant à $K_{\text{sép}} = 0.8$ (fig. 9). Une partie du fer(III) adsorbé sur le gel correspond probablement à des particules en suspension de poids moléculaire élevé. Cependant, les intensités de la lumière diffusée par la solution non séparée et par la fraction correspondant à $K_{\text{sép}} = 0.0$ étant du même ordre de grandeur il est probable que ces particules de taille élevée ne représentent qu'une faible partie du fer(III) de la solution. De plus, nous avons observé que, lors de la filtration des solutions hydrolysées sur filtres MILLIPORE 0.2 μ seule une faible partie du fer(III) (moins de 1%) restait sur le filtre. Il semble donc que la plus grande partie du fer(III) adsorbée sur le gel provient non pas de grosses particules initialement présentes en solution mais de la coagulation du polymère correspondant à $K_{\text{sép}} = 0.0$ à la surface du gel, provoquée lors de la séparation entre les faibles poids moléculaires et le polymère, par un processus similaire à celui observé à la surface de l'électrode (voir ch. IV.). La deuxième vague polarographique apparaît toujours dans les fractions correspondantes à $K_{\text{sép}} = 0.0$ mais n'a jamais été

observée dans les fractions correspondantes à $K_{\text{sép}} = 0.8$. Cette observation confirme le fait la première vague est due à des espèces de faible poids moléculaire alors que la deuxième est liée à l'existence d'espèces polymérisées. La valeur de $K_{\text{sép}} = 0.0$ obtenue pour ces espèces sur Séphadex G-25 indique que leur poids moléculaire est plus élevé que 5000 qui correspond à la limite supérieure de fractionnement du gel. Il faut noter également que la première vague n'est pas toujours négligeable dans les fractions correspondant à $K_{\text{sép}} = 0.0$. Ceci peut être dû soit à une dissociation du polymère pendant l'élution soit à une séparation incomplète des deux substances (voir p. 74).

Le rapport i_1/c mesuré sur les fractions comprises entre $0.2 < K_{\text{sép}} < 1.6$ est toujours constant et vaut 3.3 ± 0.3 A.ml. Le rapport i_2/c mesuré sur les fractions correspondantes à $K_{\text{sép}} = 0.0$ est aussi constant et est égal 1.5 ± 0.3 A.ml. Le rapport i_1/c mesuré sur des solutions très acides était de 4.26 A.ml. (ch. III.2). La valeur plus faible de ce rapport obtenue lors de ces expériences peut être expliquée en admettant la présence dans les fractions éluées pour des valeurs de $K_{\text{sép}} = 0.8$ d'espèces ayant un poids moléculaire plus élevé que les espèces "simples". La bande d'élution est en effet très large et l'élution des particules correspondantes commence déjà pour des valeurs de $K = 0.2$. Puisque les courants maximums i_t et i_2 sont limités par la diffusion (par. 2.1.2 chap. IV) la différence entre les rapports i_1/c et i_2/c peut être attribuée soit à une plus faible valeur du coefficient de diffusion moyen D_2 des particules responsables de la deuxième vague par rapport à celui des complexes "simples" D_1 , soit à une réduction incomplète du Fe^{III} des espèces polymérisées. En admettant que la totalité de $\text{Fe}(\text{III})$ dans le polymère est réductible on peut estimer à partir de ces rapports la valeur maximum du poids moléculaire de la particule associée à la 2ème vague polarographique. En effet, on peut écrire

$$\left[\frac{i_1/c}{i_2/c} \right]^2 = \frac{D_1}{D_2}$$

Où D_1 est le coefficient de diffusion des complexes simples tels que $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$. Pour ce calcul on a utilisé la valeur: $D_1 = 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, qui correspond à celle mesurable pour des complexes analogues du Fe(III). A partir de cette relation on peut calculer pour D_2 la valeur de $9.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$. en utilisant la valeur de i_1/c mesurée à pH 1.5. En reportant cette valeur sur la figure 9 bis qui représente la relation existant entre le coefficient de diffusion et le poids moléculaire pour différentes substances (38), on peut estimer une valeur de 25000 pour le poids moléculaire du polymère. Si l'on compare cette valeur à celle obtenue par les mesures de dispersion de la lumière (ch.III.5.3.) il semble que, malgré l'erreur relativement élevée dans l'estimation du poids moléculaire par cette méthode, seule une partie du Fe(III) soit réductible à l'électrode.

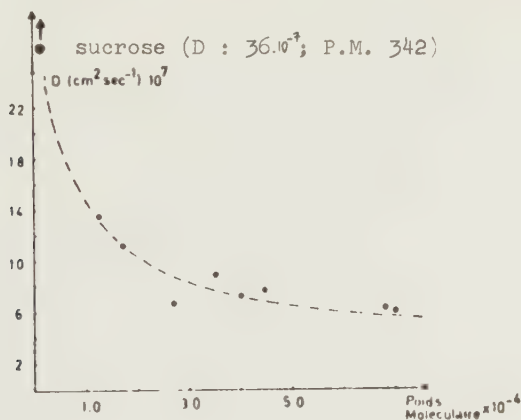
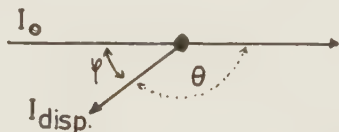


Figure 9 bis

Relation entre le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) et le poids moléculaire de la substance. D'après la référence (38)

III.5.3. Détermination du poids moléculaire de l'espèce associée à la deuxième vague polarographique par dispersion de la lumière.

La mesure de la dispersion de la lumière permet de déterminer le poids moléculaire des particules en solution. Dans cette expérience on mesure l'intensité de la lumière dispersée à différents angles par rapport au faisceau incident. L'angle θ est défini selon $\theta = 180^\circ - \psi$ où ψ est l'angle entre la lumière dispersée et le faisceau incident, schématiquement représenté ci-dessous:



L'intensité "réduite" de la lumière dispersée pour un angle de lecture θ , est donnée par la relation (39):

$$R_{\theta} = \left[\frac{R_{90^\circ}}{r_{90^\circ}} \right]^{st} \cdot r_{\theta} \cdot \sin \theta$$

où r_{θ} = intensité de la lumière dispersée pour un angle de lecture θ

R_{θ} = intensité réduite de la lumière dispersée pour un angle de lecture θ

$(R_{90^\circ})^{st}$, $(r_{90^\circ})^{st}$ sont les valeurs qui permettent de calibrer l'appareil. $(R_{90^\circ})^{st}$ est la valeur théorique pour le benzène et $(r_{90^\circ})^{st}$ celle mesurée pour le benzène dans les conditions de l'expérience.

R_{θ} est relié au poids moléculaire, M , par la relation (39) :

$$R_{\theta} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \cdot \left(\frac{\Delta n}{\Delta c} \right)^2 \cdot c \cdot M = K \cdot c \cdot M$$

où N_A est le nombre d'Avogadro
 c = concentration des particules dispersantes
 c_1 ($3.96.10^{-4}$ g/ml) ou c_2 ($6.68.10^{-4}$ g/ml) voir ci-dessous
 n = indice de réfraction de la solution
 n_o = indice de réfraction du solvant ($= 1.3336$)
 $\lambda_o = 546.10^{-7}$ cm
 $\frac{\Delta n}{\Delta c} = 0.46$: mesuré au moyen d'un réfractomètre différentiel

Dans le cas du Fe(III) les espèces qui dispersent la lumière ne sont pas chimiquement inertes et il n'est pas possible de mesurer leur concentration par simple évaporation du solvant. La concentration a été calculée dans ce cas à partir de la concentration totale de Fe(III) et de la formule chimique moléculaire du polymère. Les formules $(Fe(OH)_2)_n$ et $(Fe(OH)_2NO_3)_n$ ont été utilisées pour les calculs, et les concentrations correspondantes (c_1 et c_2) peuvent être considérées respectivement comme les valeurs minimum et maximum de la concentration réelle (en g/ml) du polymère dans la solution.

Pour ces mesures nous avons choisi les mêmes conditions que celles utilisées lors des études par voltammétrie. L'intensité de la lumière dispersée à 546 nm en fonction de l'angle θ pour des solutions de Fe(III) 2.10^{-3} M (courbe 1) et $4.4.10^{-3}$ M (courbe 2) est montrée dans la figure 10. Seule la solution de Fe(III) de concentration totale $4.4.10^{-3}$ a été séparée sur Séphadex G-25.

Qualitativement la courbe 1 présente une certaine dissymétrie qui indique l'existence, dans la solution, de particules de poids moléculaires différents. La courbe 2 présente une meilleure symétrie par rapport à $\theta = 90^\circ$ indiquant que la fraction séparée sur Sephadex G-25 possède des particules dont les poids moléculaires sont repartis dans un domaine plus restreint.

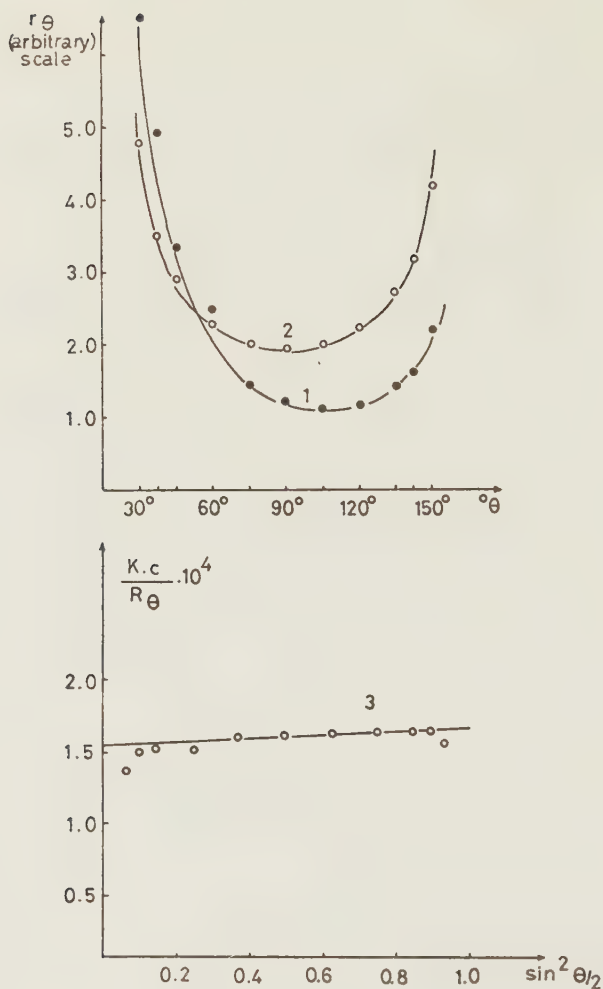


Figure 10

Intensité de la lumière dispersée mesurée sur les solutions hydrolysées de fer(III) pour différents angles θ (ch.III.5.3. }

1: $[\text{Fe}]_t = 2.10^{-3}$ M, $R = 2.0$, solution non séparée sur Séphadex G-25.

2: $[\text{Fe}]_t = 4.4.10^{-3}$ M, $R = 2.0$, solution séparée sur Séphadex G-25 fraction correspondant à $K_{\text{sép}} = 0.0$

3: Transformation de la courbe 2 selon les relations décrites au paragraphe III.5.3.

A partir de ces résultats et en utilisant les relations décrites auparavant et la relation (39)

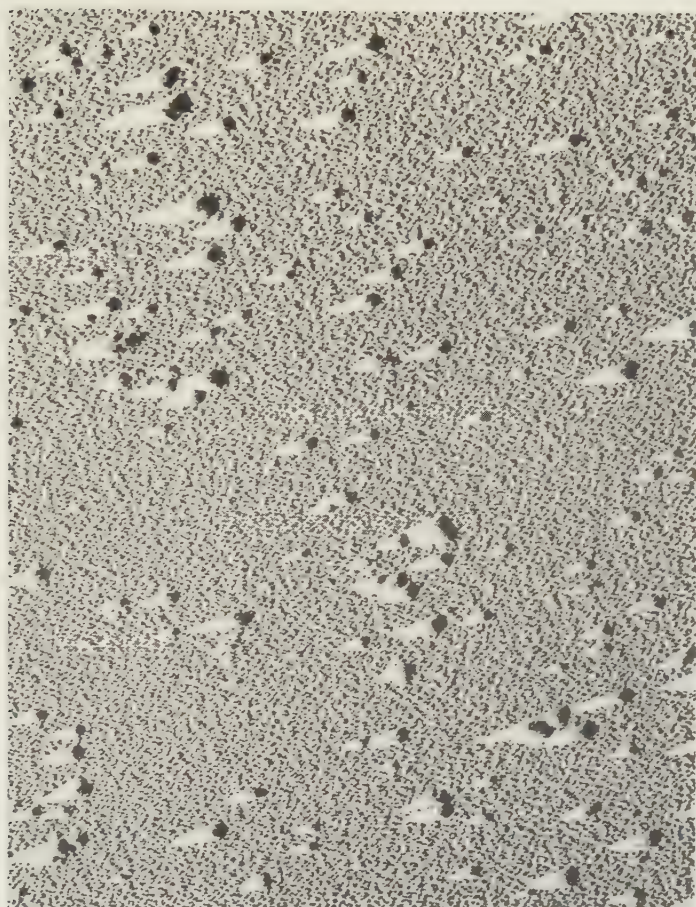
$$\frac{K \cdot c_1}{R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{K_z}{M} \cdot \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

où K_z est une constante, on peut construire la courbe 3 de la figure 10 . L'extrapolation à $\sin^2\frac{\theta}{2} = 0$ donne la valeur de 6500 ± 200 à partir de c_1 et de 10500 ± 300 à partir de c_2 comme poids moléculaire des particules exclues par le gel Sephadex G-25, responsables de la deuxième vague polarographique.

III.5.4. Etude du polymère par microscopie électronique

Dans le ch.II.3. on a montré que l'on pouvait obtenir une substance de couleur brun foncé en lyophilisant la fraction exclue par le gel Sephadex G-25. La solution de départ était préparée de la manière indiquée au ch.II.3. a et le rapport R était fixé à $R = 2.0$. La concentration de Fe(III) totale était 10^{-2} M et la force ionique était fixée à 0.1 au moyen de KNO_3 . La solution exclue était immédiatement lyophilisée. Ces conditions sont relativement différentes de celles pour lesquelles Spiro avait isolé le polymère en utilisant la même technique. Nous avons voulu nous assurer qu'on pouvait obtenir les mêmes résultats avec des solutions moins concentrées en Fe(III) . La technique employée est décrite au ch.II.1.3.

Dans la figure 11 on montre une aire représentative des photographies au microscope électronique. On peut remarquer l'aspect sphérique des particules de Fe(III) . L'aspect spongieux est dû au grain de l'ombrage métallique. Les particules sont bien séparées les une des autres et seulement de temps à autre on remarque la présence de groupes de particules agglomérées. Ces constatations sont en accord avec les résultats de Spiro et coll. (22) qui, les premiers, ont mis ces particules en évidence. Le comptage pour la détermination de la taille des particules est effectué sur 404 individus. Cette distribution est montrée sur la figure 12. On remarque immédiatement que la taille des particules est en moyenne plus élevée que celle déterminée par Spiro et coll. (22), qui observaient un diamètre moyen de $70 \text{ \AA}$. D'après la figure plus de 50% des particules ont un diamètre compris entre 170 et $240 \text{ \AA}$. Cette différence peut s'expliquer par les manipulations auxquelles est soumise la solution lors de la préparation pour l'obtention du cliché. En effet, lors de la lyophilisation déjà, la solution contenant le polymère est placée dans des conditions de vide relativement élevé (10^{-2} mm/Hg) mais c'est surtout lors du carbonage et de l'ombrage que le vide atteint alors des valeurs (10^{-5} à 10^{-6} mm/Hg) qui peuvent modifier la structure du polymère.



0.463 μ

Figure 11

Photographie du polymère au microscope électronique

Le trait représente 0,463 μ . Facteur d'agrandissement:

X 101500. Préparation de l'échantillon: voir ch.II.1.3.

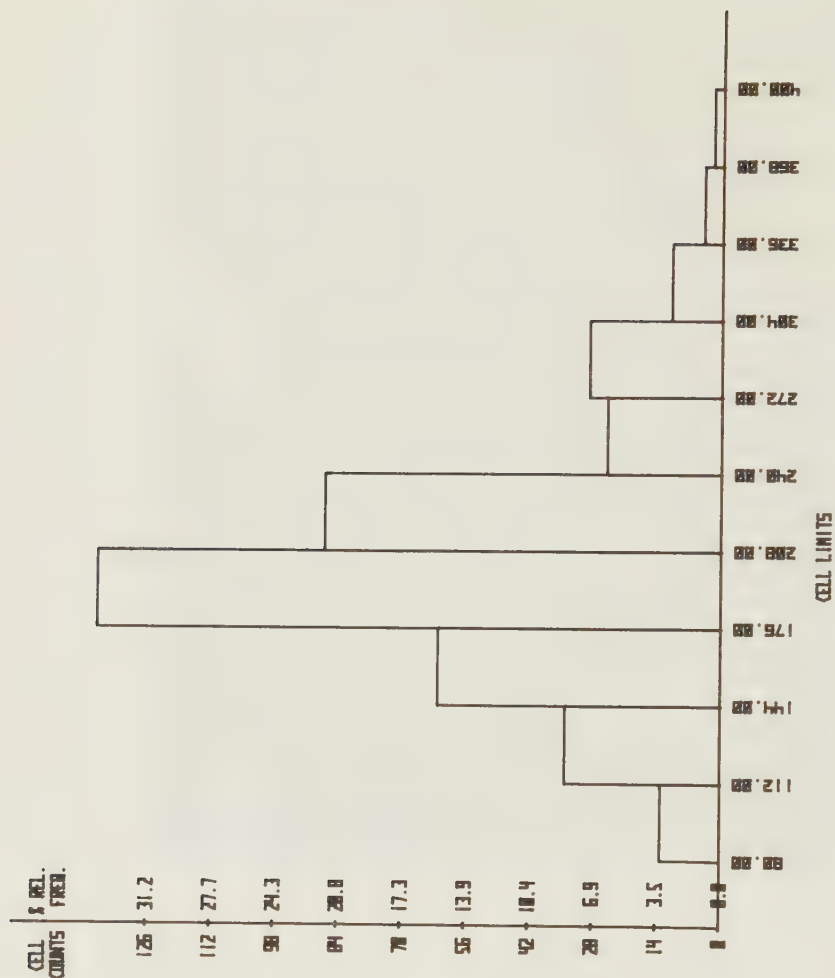


Figure 12

Histogramme de distribution de la taille des particules (en Angströms) obtenu par comptage de 404 individus. Préparation de l'échantillon: voir ch. II.1.3.

III.6. Etude voltammétrique à pH 7.0

III.6.1. Introduction

Nous avons montré dans les paragraphes précédants qu'il était possible d'utiliser les méthodes voltammétriques pour étudier les composés hydrolysés du fer(III) de poids moléculaire élevé, en pH relativement acide. Le but de ces études était de voir quelles étaient les applications possibles de ces méthodes dans le contrôle du traitement des eaux, lors de la destabilisation des colloïdes minéraux ou organiques au moyen des solutions hydrolysées du Fer(III). Or, si les résultats obtenus laissent entrevoir la possibilité d'étudier ces réactions en milieu relativement acide ($2.0 < \text{pH} < 3.0$) rien ne laisse supposer que ces méthodes puissent être appliquées aussi dans des domaines de pH proches de ceux des eaux naturelles, c'est-à-dire compris entre pH 6.0 et pH 8.0.

Si l'hydrolyse à des pH relativement bas conduit à la formation d'espèces polynucléaires de poids moléculaire élevé qu'on peut suivre au moyen des méthodes voltammétriques, ce n'est plus le cas à des pH plus élevés car le Fe(III) précipite immédiatement. Cette précipitation peut être évitée en introduisant dans la solution de Fe(III) un agent masquant à une concentration suffisante pour éviter la formation rapide d'un précipité. La modification d'un des paramètres de la solution, tels que le pH ou la concentration en agent masquant, doit nous permettre de mettre en évidence l'apparition de complexes hydroxylés du Fe(III) qui peuvent être suivis grâce aux techniques décrites auparavant (ch. II.1.1. et II.1.4).

III.6.2. Conditions pour l'étude voltammétrique

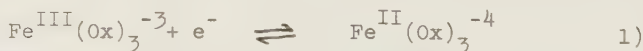
L'étude de l'hydrolyse du Fe(III) dans des conditions telles que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint nécessite de contrôler le plus grand nombre de paramètres possibles.

Lingane et coll. (40) avaient remarqué qu'au delà de pH 7.0 la réduction polarographique du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3^{-3}$ en $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{oxalate})_3^{-4}$ s'accompagnait d'une précipitation d'oxydes hydratés de fer(III). L'absence de tampon peut en effet conduire à la formation irréversible de ce précipité au niveau de la goutte. Il apparait donc nécessaire d'éviter un changement de pH au niveau de la goutte.

La triéthanolamine a été choisie comme tampon en raison de la valeur de son $\text{pK}_{\text{TEAH/TEA}}$ (7.75 à 25°C) qui correspondait aux conditions recherchées. Les expériences décrites dans les paragraphes suivants ont pour but de déterminer dans quelle mesure la triéthanolamine agit également comme complexant vis à vis du Fe(III) dans les conditions utilisées et quelle est l'importance de cette complexation à pH 7.0 en vue de son utilisation comme agent tampon.

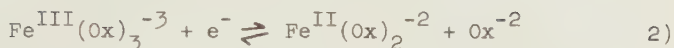
III.6.3. Etude du système Fe(III)-TEA- Oxalate variable à pH 7.0

Le système Fe(III)-Oxalate a été étudié en détail par Schaap et Laitinen (35) qui ont déterminé la valeur des constantes de stabilité successives des complexes $\text{Fe}(\text{Ox})_n^{3-2n}$ par polarographie. Le nombre de coordination maximum du Fe(III) étant de 6 et l'oxalate étant un ligand bidenté la valeur maximum de n est de 3, aussi bien pour le Fe(III) que pour le Fe(II). D'après Schaap et Laitinen, pour des concentrations d'oxalate supérieures à 0.12 M la réaction de réduction s'écrit:



alors que pour des concentrations d'oxalate inférieures

la réaction devient (35) :



Au lieu de procéder selon Schaap et Laitinen (35) qui travaillaient en absence de TEA et qui fixaient la concentration d'oxalate libre en faisant varier le pH et en gardant la concentration totale d'oxalate constante, nous avons fait varier la concentration d'oxalate libre en maintenant le pH à 7.00 au moyen de la triethanolamine.

Dans la table I sont donnés les valeurs du potentiel de demi-vague de réduction du Fe^{III} que nous avons obtenu avec le système Fe^{III} -Oxalate-TEA en fonction de la concentration de l'oxalate $|\text{Ox}^{-2}|$, la concentration totale de TEA, TEA_t , restant constante et égale à 0.5 M. La force ionique de la solution est maintenue constante et égale à 2.0 au moyen soit de NO_3^- soit de ClO_4^- .

Table I

Variation du potentiel de demi-vague ($E_{\frac{1}{2}}\text{Fe-Ox}$) en fonction de la concentration en $|\text{Ox}^{-2}|$ pour $|\text{TEA}|_t = 0.5 \text{ M}$ à pH 7.00.

$|\text{Fe(III)}|_t = 10^{-3} \text{ M}$

$ \text{Ox}^{-2} $ (M)	$E_{\frac{1}{2}} \text{Fe-Ox}$ (mV) ClO_4^-	$E_{\frac{1}{2}} \text{Fe-Ox}$ (mV) NO_3^-
1.0	-204	-213
0.8	-203	-209
0.4	-204	-209
0.2	-203	-
0.1	-194	-201
0.08	-191	-201
0.06	-188	-195
0.04	-182	-187
0.02	-166	-173

La variation de $E_{\frac{1}{2}} \text{Fe-Ox}$ en fonction de $|\text{Ox}^{-2}|$ est représentée sur la figure 13. A titre de comparaison on a également représenté sur cette figure la courbe obtenue par Schaap et Laitinen. La valeur de la concentration en oxalate correspondant au passage de la réaction 1) à la réaction 2) est semblable pour les trois courbes. Cependant la pente des deux droites que nous obtenons pour des concentrations inférieures à cette valeur ne correspond pas à la valeur théorique caractéristique (59.5 mV ; ref. 36) d'une réduction avec perte de 1 ligand, selon la réaction décrite par 2).

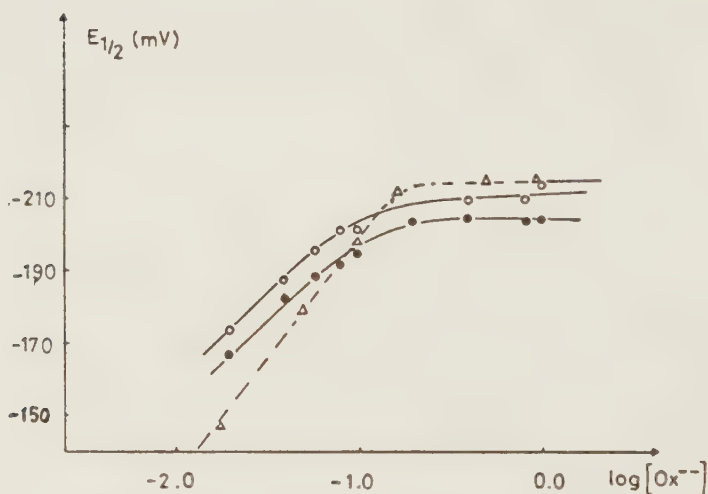


Figure 13

Variation du potentiel de demi-vague ($E_{\frac{1}{2}} \text{Fe-Ox}$) en fonction de la concentration de $|\text{Ox}^{-2}|$ pour $|\text{TEA}|_t = 0.5 \text{ M}$ à pH 7.00.

$|\text{Fe}|_t = 10^{-3} \text{ M}$; m (débit du mercure) = 2.47 mg/sec

t (temps de goutte) = 2.75 sec.

● ClO_4^- ○ NO_3^- △ valeurs de Schaap et coll. réf. (35)

Ceci est probablement dû soit à un effet complexant non négligeable de la TEA lorsque la concentration de Ox^{-2} diminue suffisamment soit à la formation de complexes hydroxylés. La différence entre les valeurs obtenues en milieu nitrate et perchlorate est probablement due à une différence du potentiel de jonction. De même, la différence entre nos valeurs et celles de Schaap pour $|\text{Ox}^{-2}| > 0.12 \text{ M}$ est probablement due à une différence dans les valeurs des potentiels de l'électrode de référence ou à l'influence de la viscosité de la solution sur le potentiel de demi-vague (voir III.6.4). La bonne correspondance entre nos valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ et celles de Schaap montre que, à la concentration $|\text{TEA}|_t = 0.5 \text{ M}$ et à pH 7.00, la TEA n'exerce pas d'effet complexant pour des concentrations en Ox^{-2} supérieures à 0.12 M. L'évolution des courbes polarographiques pour $|\text{Ox}^{-2}|$ inférieure à 10^{-2} M est décrite au paragraphe III.6.5.

III.6.4. Etude de l'effet complexant de la TEA à pH 7.00

Afin d'essayer de préciser la nature des complexes existant dans le domaine $|\text{Ox}^{-2}| < 0.12 \text{ M}$ on a entrepris une étude de la variation de $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction de la concentration de TEA. Pour des solutions 10^{-3} M en Fe(III) et à pH 7.00 la concentration théorique d'oxalate suffisante pour empêcher la précipitation des hydroxydes ferriques est de 10^{-2} M . Dans l'étude de l'influence de la TEA sur le potentiel de demi-vague nous avons donc utilisé une concentration légèrement supérieure afin d'éviter toute précipitation lors de la préparation des solutions. On utilise donc une solution $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en Ox^{-2} . La valeur de $|\text{TEA}|_t$ varie entre 0.04 M et 2.6 M. Les résultats obtenus lors de cette étude sont rassemblés dans la table II. On remarque immédiatement que la valeur du courant de diffusion diminue fortement lorsqu'on augmente la valeur de $|\text{TEA}|_t$ de 0.04 M à 2.6 M en raison de l'augmentation considérable de la viscosité de la solution. Les valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ mesurées ne sont donc pas directement utilisables et il est nécessaire d'introduire un facteur de correction qui tient compte de la diminution du courant de

Table II

Variation de $E_{\frac{1}{2}}^{\text{mes.}}$ et $i_d^{\text{mes.}}$ en fonction de la concentration de TEA. $[\text{Fe(III)}]_t = 10^{-3} \text{ M}$. $[\text{Ox}^{-2}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. $\text{pH} = 7.00$.

$T = 25^\circ \text{C}$

TEA_{tot} (M)	$E_{\frac{1}{2}}^{\text{mes.}}$ (mV)	$i_d^{\text{mes.}}$ (μA)
0.04	-184	3.60
0.1	-185	3.47
0.4	-186	3.18
0.6	-188	2.98
0.8	-189	2.98
1.0	-191	2.83
1.2	-193	2.70
1.4	-195	2.63
1.6	-196	2.30
1.8	-199	2.43
2.0	-202	2.32
2.2	-203	2.13
2.4	-206	2.08
2.6	-207	1.86

diffusion due à la viscosité de la solution. Le potentiel de demi-vague mesuré est relié au courant mesuré, par la relation: (36)

$$E_{\frac{1}{2}}^{\text{corr.}} = E_{\frac{1}{2}}^{\text{mes.}} + 2.303 \frac{RT}{zF} \ln (i_d^{\text{mes}} / i_d^0) \quad 3)$$

où $E_{\frac{1}{2}}^{\text{corr.}}$ est la valeur corrigée du potentiel de demi-vague

$E_{\frac{1}{2}}^{\text{mes.}}$ est la valeur mesurée du potentiel de demi-vague

$i_d^{\text{mes.}}$ est le courant de diffusion correspondant à une concentration donnée de TEA

i_d^0 est le courant de diffusion correspondant à une concentration nulle de TEA

L'influence de la viscosité sur le courant de diffusion est donnée par la relation (36):

$$i_d^{\text{mes.}} = (i_d^0) \sqrt{\frac{\eta^0}{\eta}}$$

où η et η^0 sont les viscosités de la solution respectivement en présence et en l'absence de TEA. La valeur de (i_d^0) peut être obtenue par extrapolation à zéro de la courbe $1/i_d^{\text{mes.}} = f(\sqrt{|\text{TEA}|_{\text{tot}}})$ (figure 14) en utilisant les valeurs données dans la table II . On obtient la valeur de $3.85 \mu\text{A}$ pour i_d^0 . En introduisant cette valeur dans la relation 3) on peut calculer la valeur de $E_{1/2}^{\text{corr.}}$ pour chaque concentration de TEA. Ces valeurs sont reportées dans la table III .

Table III

Variation de $E_{1/2}^{\text{mes.}}$, $E_{1/2}^{\text{corr.}}$ en fonction de la concentration de TEA à pH 7.00. $E_{1/2}^{\text{corr.}}$ calculé à l'aide de la relation 3).

$[\text{Fe(III)}]_t = 10^{-3} \text{M}$. $i_d^0 = 3.85 \mu\text{A}$; $\text{TEA}_1 = \text{conc. de la TEA sous forme non protonée}$

$E_{1/2}^{\text{mes.}}$ (mV)	$E_{1/2}^{\text{corr.}}$ (mV)	Correction (mV)	$ \text{TEA} _t$ (M)	$ \text{TEA} _1$ (M)
-184	-188	4	0.04	6.10^{-3}
-185	-191	6	0.1	$1.5.10^{-2}$
-186	-198	12	0.4	$6.0.10^{-2}$
-188	-203	15	0.6	$9.0.10^{-2}$
-189	-204	15	0.8	$1.2.10^{-1}$
-191	-209	18	1.0	$1.5.10^{-1}$
-193	-214	21	1.2	$1.8.10^{-1}$
-195	-217	22	1.4	$2.1.10^{-1}$
-196	-226	30	1.6	$2.4.10^{-1}$
-199	-226	27	1.8	$2.7.10^{-1}$
-202	-232	30	2.0	$3.0.10^{-1}$
-203	-238	35	2.2	$3.3.10^{-1}$
-206	-242	36	2.4	$3.6.10^{-1}$
-207	-249	42	2.6	$3.9.10^{-1}$

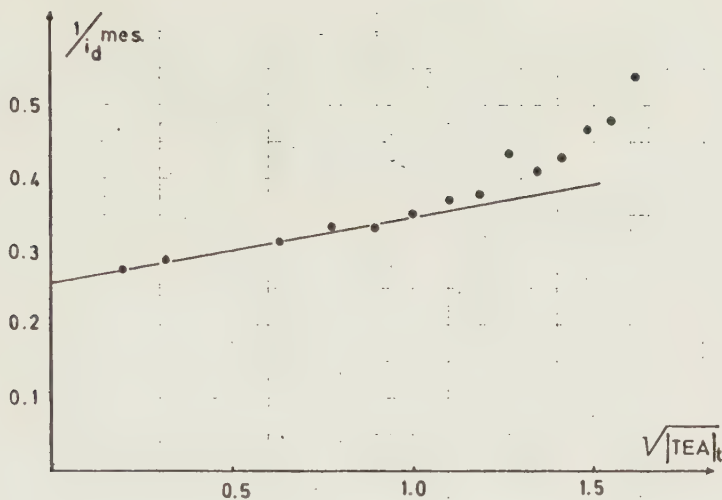


Figure 14

Calcul de la valeur de i_d^0 par extrapolation à $\sqrt{TEA}_t = 0$
 de la courbe $1/i_d^{\text{mes.}} = f(\sqrt{TEA}_t)$. $[Fe]_t = 10^{-3} \text{ M}$.
 $[Ox^{-2}] = 3.10^{-2} \text{ M}$; $pH = 7.00$; $T = 25^\circ \text{C}$; $m = 2.47 \text{ mg/sec}$;
 $t = 2.75 \text{ sec}$.

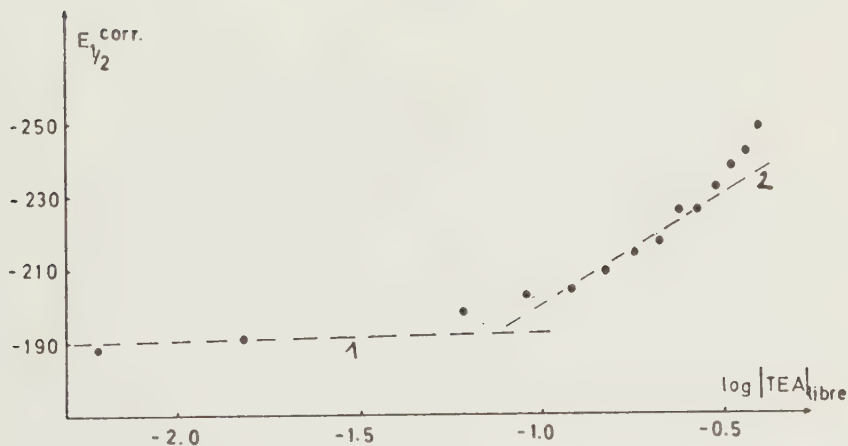


Figure 15

Variation de $E_{V_2}^{\text{corr.}}$ (équation 3) en fonction de $\log |TEA|_{\text{libre}}$.
 $[Ox^{-2}] = 3.10^{-2} \text{ M}$; $pH = 7.00$; $T = 25^\circ \text{C}$; $m = 2.47 \text{ mg/sec}$;
 $t = 2.75 \text{ sec}$. $[Fe]_t = 10^{-3} \text{ M}$. 1: $(p-q) = 0$; 2: $(p-q) = 1$.

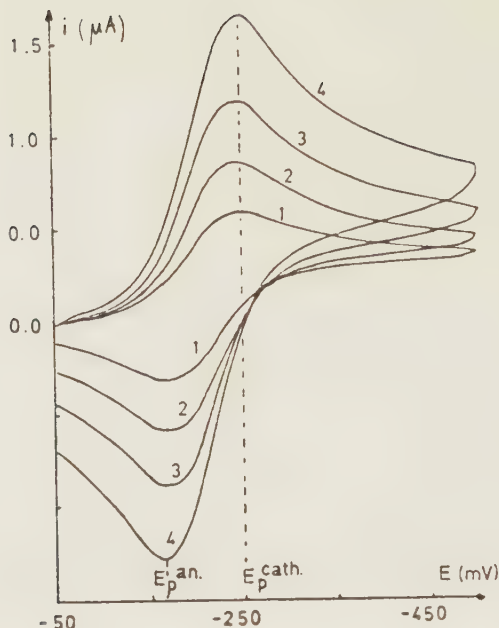


Figure 16

Voltammétrie cyclique d'une solution contenant: $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$
 $[\text{ox}^{-2}] = 3.10^{-2} \text{ M}$; $[\text{TEA}]_t = 2.4 \text{ M}$; $\text{pH} = 7.00$ pour différentes
 vitesses de balayage. Surface de l'électrode: 2.2 mm^2 ; $T = 25^\circ\text{C}$
 Vitesse de balayage: 1: 20 mV/sec 2: 50 mV/sec 3: 100 mV/sec
 4: 200 mV/sec.

Si l'on trace $E_{1/2}^{\text{corr.}}$ en fonction de $\log(\text{TEA}_1)$ on obtient la figure 15. Cette figure montre que la TEA commence à exercer un effet complexant à partir de la concentration $[\text{TEA}]_1 = 6.10^{-2}$ ($[\text{TEA}]_t = 0.4 \text{ M}$). Toutefois il n'est pas possible de calculer la valeur de la constante ou des constantes de formation des complexes entre le Fe(III) et la TEA car le système ox-red n'est pas réversible. Ce manque de réversibilité est attesté par la figure 16, qui montre les courbes enregistrées en voltammétrie cyclique sur une solution 2.4 M en $[\text{TEA}]_{\text{tot}}$, pour différentes vitesses de balayage. En effet, la valeur de 0.075 V mesurée pour $E_{\text{cath.}}^{\text{pic}} - E_{\text{anod.}}^{\text{pic}}$ est beaucoup plus élevée que la valeur théorique de 0.056 V mesurable pour un système réversible mettant en jeu 1 seul électron (41).

De plus, l'importance des valeurs du terme correctif (Table III) par rapport à la variation totale mesurable de $E_{\frac{1}{2}}^{\text{mes.}}$ rend l'interprétation difficile.

A partir de la pente du graphique $E_{\frac{1}{2}}^{\text{corr.}} = f(\log |\text{TEA}|_1)$ on peut estimer le nombre de ligands coordonnés au Fe(III) si l'on admet que le Fe(II) ne forme pas de complexes avec la TEA dans ces conditions. Nous avons tracé en pointillé sur la figure 15 les droites correspondantes aux valeurs de 0 et 1. pour $(p - q)$, p et q étant respectivement le nombre de ligands coordonnés au Fe(III) et au Fe(II).

Sous la réserve de l'hypothèse émise auparavant l'existence d'un complexe 1:1 entre le Fe(III) et la TEA peut être envisagée pour des valeurs de $|\text{TEA}|_1 > 10^{-1}$ M.

Cette étude permet cependant de conclure que la TEA peut donc être utilisée comme agent tampon dans l'étude polarographique de l'hydrolyse du Fe(III) à pH 7.00 si sa concentration totale ne dépasse pas 0.4 M.

III.6.5. Etude voltammétrique à pH 7.00

Au paragraphe III.6.4. on maintenait la concentration de $|\text{Ox}^{-2}|$ légèrement en dessus de celle théoriquement nécessaire pour éviter la formation de complexes hydroxylés du Fe(III). Nous avons montré au paragraphe 6.4. que la TEA utilisée à une concentration inférieure à 0.4 M de $|\text{TEA}|_t$ n'exerçait pas d'effet complexant vis à vis du Fe(III), à pH 7.00. Si la concentration d' Ox^{-2} diminue, celle de la $|\text{TEA}|_t$ et du Fe(III) restant constantes à 10^{-1} M et 10^{-3} M respectivement, on favorise la formation de complexes hydroxylés du Fe(III). Les méthodes voltammétriques et en particulier la polarographie et le "cathodic stripping" permettent de suivre cette formation de complexes hydroxylés.

Dans ces expériences nous avons fixé la concentration de $|\text{Ox}|^{-2}$ à 10^{-2} M et enregistré la vague polarographique montrée dans la figure 17. On remarque immédiatement l'apparition d'une deuxième vague dont le potentiel de demi-vague est plus négatif que celui correspondant à la réduction du Fe(III) complexé par l'oxalate. Des mesures de "cathodic stripping" montrent (figure 18) qu'à cette vague est associé un pic d'adsorption dû à l'accumulation de l'espèce réactive à la surface de l'électrode.

Il semble donc que même à pH 7.00 le comportement polarographique des solutions contenant des espèces hydrolysées du Fe(III) soit comparable à celui déjà observé plus en détail dans des solutions relativement acides, en absence d'agent masquant et d'agent tampon.

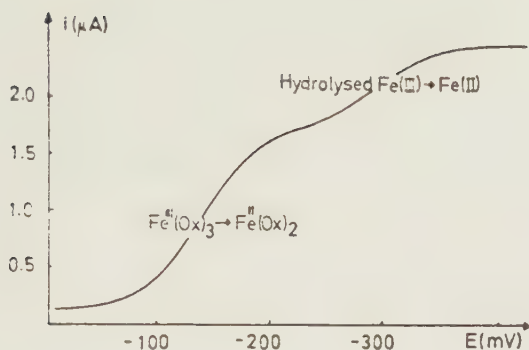


Figure 17

Polarographie d.c. d'une solution hydrolysée de Fe(III).
 $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Ox}^{-2}] = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{TEA}]_t = 10^{-2} \text{ M}$; pH 7.00.
 $T = 25^\circ\text{C}$; $m = 2,47 \text{ mg/sec}$; $t = 2.75 \text{ sec}$. De la w.f. ()

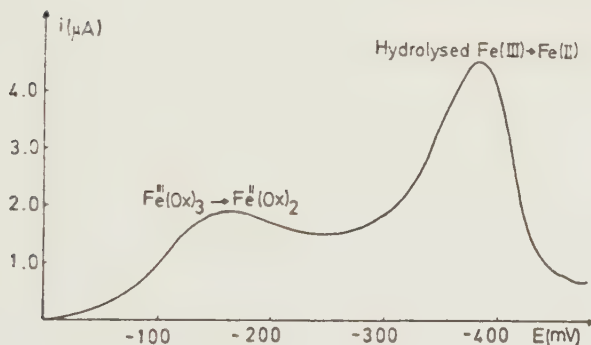


Figure 18

"Cathodic stripping" d'une solution hydrolysée de Fe(III).
 $[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Ox}^{-2}] = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{TEA}]_t = 10^{-2} \text{ M}$; pH 7.00.
 Vitesse de balayage: 50 mV/sec ; surface de la goutte: 2.2 mm^2 .
 $t_{\text{ads}} = 0$; $T = 25^\circ\text{C}$; De la w.f. ()

L'étude du mécanisme de réduction à l'électrode de ces espèces qui sera décrite dans le chapitre suivant, sera faite en milieu relativement acide, en évitant toute adjonction de complexant autre que OH^- . Le système est en effet déjà fort complexe par lui-même et l'introduction de complexants tels que $|\text{Ox}^{-2}|$ et TEA ne ferait qu'augmenter la difficulté de l'étude.

III.7. Conclusion du chapitre

Nous avons décrit dans ce chapitre le comportement voltamétrique des solutions hydrolysées du Fe(III) dans le domaine de pH compris entre 2.0 et 3.0, et essayé de déterminer la nature de l'espèce responsable de la vague polarographique appelée "deuxième vague".

Par analogie avec les résultats publiés dans la littérature obtenus au moyen d'autres techniques, il semble que l'espèce associée à la deuxième vague polarographique soit de nature polynucléaire.

La comparaison entre les résultats obtenus par light scattering avec ceux obtenus par voltammétrie après filtration sur gel semble indiquer que seulement une partie (environ 50%) du Fe(III) dans ce polymère soit réductible à l'électrode. Cependant, les valeurs du poids moléculaire calculées divergent sensiblement de celle obtenue par Spiro et coll. (22) par ultracentrifugation. Les résultats obtenus par microscopie électronique sont par contre comparables à ceux obtenus par ces auteurs, compte tenu des conditions de vide relativement poussé que cette technique nécessite.

On a aussi montré que des résultats analogues peuvent être obtenus à pH 7.0 dont l'interprétation est par contre plus difficile à cause de la plus grande complexité du milieu.

IV. ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ESPECES POLYMERISEES DU FER(III) EN RELATION AVEC LEURS PROPRIETES COLLOIDALES

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons montré qu'en milieu très acide le fer(III) ne donne lieu qu'à une seule vague polarographique appelée "première vague" dont le potentiel de demi-vague, $E_{\frac{1}{2}}^1$ est plus positif que le potentiel d'oxydation du mercure (fig. 1). Cependant, en augmentant le pH au dessus de 2.0 le courant limite de la première vague i_1 diminue alors qu'une "seconde vague" apparait dont le courant limite est appelé i_2 et le potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}^2$. On a aussi montré qu'on peut associer la deuxième vague à la réduction ou l'adsorption d'espèces polymérisées (III.4.). Dans ce chapitre nous avons étudié la nature des réactions chimiques et électrochimiques reliées à la réduction du polymère sur électrode à gouttes de mercure en tenant compte de ses propriétés colloïdales et tensio-actives dans le but d'essayer d'utiliser cette réaction électrochimique pour déterminer le degré d'hydrolyse d'une solution donnée. La connaissance de ce paramètre est en effet utile dans plusieurs applications telles que le contrôle du processus de coagulation des colloïdes des eaux au moyen de fer(III) hydrolysé, l'étude des interactions entre les solutions hydrolysées du fer(III) avec les silicates ainsi que dans l'étude théorique de l'hydrolyse du fer(III) en pH faiblement acide.

IV.2. Etude qualitative des réactions chimiques et électrochimiques à l'électrode

IV.2.1. Nature faradaïque de la deuxième vague polarographique

En raison de l'existence d'un phénomène d'adsorption montré

dans le chapitre III par. 2 , la deuxième vague pourrait s'expliquer par une simple modification du processus de réduction des complexes simples en raison de l'adsorption du polymère du fer(III) à la surface de l'électrode, sans réduction du polymère lui-même (36-XVI). Dans ce cas $E_{\frac{1}{2}}^2$ correspondrait au potentiel de désorption du polymère, l'adsorption se faisant seulement à des potentiels plus positifs. Toutefois la variation importante de $E_{\frac{1}{2}}^2$ en fonction du pH ainsi que la bonne reproductibilité des mesures semblent plutôt infirmer cette hypothèse, et effectivement les divers critères présentés ci-dessous tendent à montrer que la deuxième vague est liée à l'existence d'une espèce électroréductible particulière.

IV.2.1.1. Courbes courant-temps

L'allure des courbes courant-temps permet de distinguer entre plusieurs types de processus à l'électrode (36). Dans le cas d'une inhibition du transfert de charge par une adsorption les courbes intensité du courant en fonction du temps devraient présenter un maximum très caractéristique (36-XVI). Ces courbes, enregistrées à des potentiels correspondant à la première vague et la deuxième vague respectivement sont montrées dans la figure 19 . On peut constater que dans les deux cas l'allure de ces courbes est identique à celle que l'on obtient dans le cas d'un processus contrôlé par la diffusion et qui obéit à la relation $i = k \cdot t^{1/6}$ (36), et qu'elles ne présentent pas de maximum caractéristique.

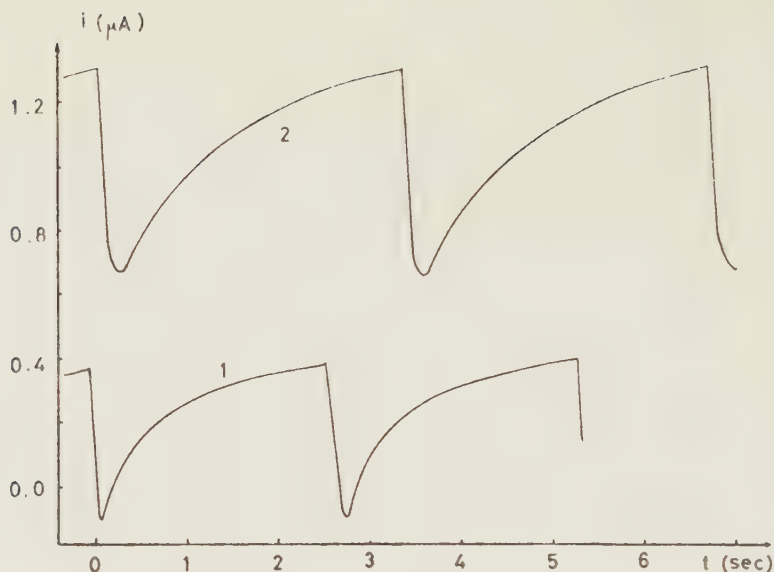


Figure 19

Courbes $i = f(t)$ en polarographie d.c. sur goutte de mercure tombante.

Polarogrammes enregistrés 1 jour après la préparation de la solution.

$[\text{Fe}]_t = 10^{-3} \text{ M}$; $R = 1.25$; $m = 2.47 \text{ mg/sec}$; $t = 2.75 \text{ sec}$; $T = 25^\circ\text{C}$

1: $E - E_2^2 = + 0.150 \text{ V}$

2: $E - E_2^2 = - 0.450 \text{ V}$

IV.2.1.2. Variation du courant avec la hauteur de la colonne(h)

L'étude de cette variation permet de vérifier l'hypothèse émise au paragraphe 2.1. qui postulait que la deuxième vague n'était pas due simplement à une modification du processus de réduction des complexes simples en raison de l'adsorption du polymère de fer(III) sans que celui-ci se réduise. Dans cette expérience on mesure l'évolution de $\ln(i)$ en fonction de $\ln(h)$ à deux potentiels correspondant aux courants limites de la première et de la deuxième vague. On obtient des droites (fig.20 courbes 1 et 7) dont les pentes sont 0.52 ± 0.03 et 0.53 ± 0.03 respectivement ce qui indique que dans les deux cas le courant limite est faradaique et contrôlé par la diffu-

sion (36). En effet, dans le cas d'une adsorption conduisant à une inhibition totale du transfert de charge et lorsque la surface de la goutte est totalement recouverte on peut montrer (36) que le courant limite moyen en présence d'adsorption est proportionnel à $h^{5/3}$, alors que le courant limite instantané est proportionnel à $h^{2/3}$ (36). Il ne s'agit donc pas ici d'un tel processus car les valeurs des pentes ne dépassent jamais 0.5.

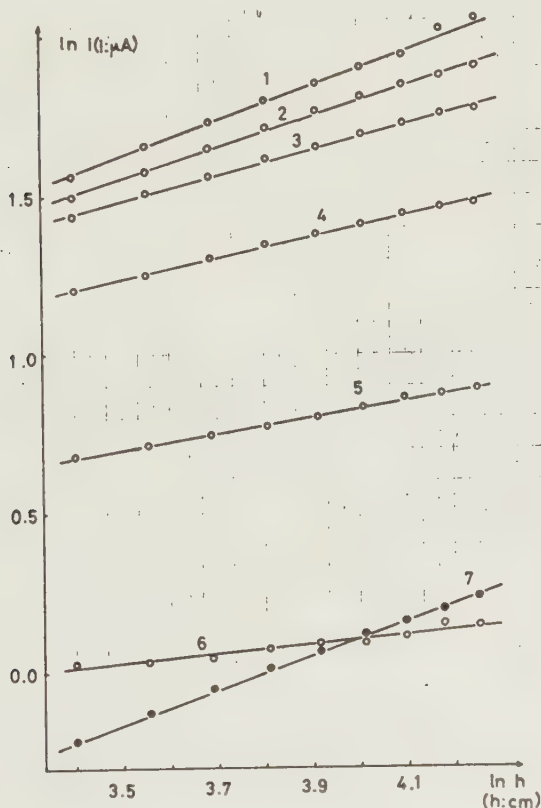


Figure 20

Variation du courant de la deuxième vague polarographique en fonction de la hauteur de la colonne (h). $T = 25^\circ \text{C}$. $[\text{Fe}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $R = 2.0$. $E_d = 0.065 - 0.022 \times \ln(h)$. Les polarogrammes sont enregistrés 1 jour après la préparation de la solution.

1: $E = -290 \text{ mV}$ 2: $E = -90 \text{ mV}$ 3: $E = -65 \text{ mV}$ 4: $E = -40 \text{ mV}$
 5: $E = -15 \text{ mV}$ 6: $E = +10 \text{ mV}$ 7: $E = +160 \text{ mV}$ (dans ce cas 1 est le courant limite de la première vague polarographique).

IV.2.1.3. Variation du courant avec la température

Cette étude nous permet aussi de vérifier l'hypothèse émise au paragraphe 2.1. On a mesuré l'influence de la température sur le courant en cherchant à minimiser son influence sur les réactions chimiques d'hydrolyse de manière à ce que les modifications polarographiques puissent être attribuées uniquement au comportement électrochimique de l'espèce réductible. Dans ce but la cellule polarographique était thermostatisée à la température désirée avant d'y mettre la solution. Pendant ce temps la solution était dégazée séparément à la température de 25°C. Après son transfert dans la cuve de mesure la solution était encore dégazée pendant quelques minutes jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température désirée, puis le polarogramme était immédiatement enregistré. Les résultats sont montrés dans la figure 21. Les coefficients de température des deux courants limites i_1 et i_2 obtenus de cette manière sont $1.4 \pm 0.2\%/^{\circ}\text{C}$ et de $1.5 \pm 0.4\%/^{\circ}\text{C}$ respectivement (fig.21 courbes 1 et 6). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs des coefficients de température de courants faradiques contrôlés par la diffusion (36,41). Le processus d'inhibition du transfert de charge dû aux complexes "simples" par adsorption du polymère du fer(III) est donc à exclure car dans ce cas on devrait obtenir des valeurs négatives pour les coefficients de température (36).

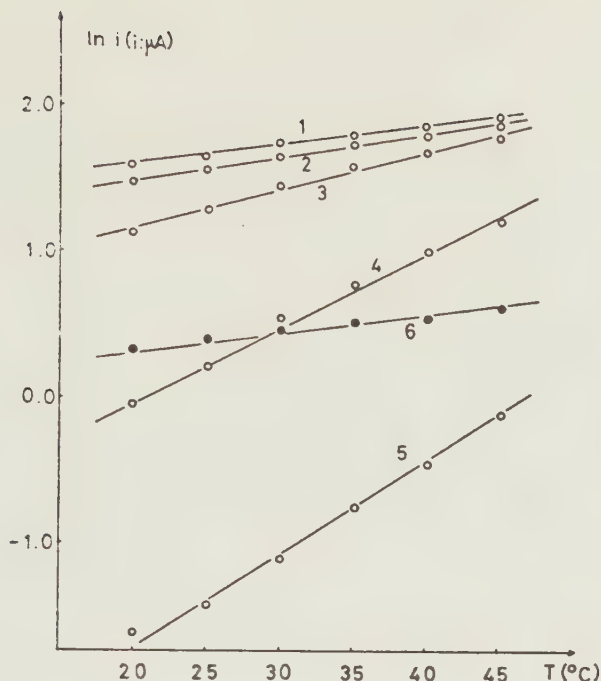


Figure 21

Variation du courant de la deuxième vague polarographique en fonction de la température T ; Débit du mercure: 2.47 mg/sec
 Temps de goutte: 2.75 sec, $[\text{Fe}]_t = 5.10^{-3} \text{ M}$, $R = 2.0$,
 $E_{\frac{1}{2}}^2 = -0.018 \text{ V}$. Polarogrammes enregistrés 1 jour après la
 préparation des solutions.

1: $E = -290 \text{ mV}$ 2: $E = -90 \text{ mV}$ 3: $E = -40 \text{ mV}$ 4: $E = +10 \text{ mV}$
 5: $E = +60 \text{ mV}$ 6: $E = +160 \text{ mV}$ (dans ce cas 1 est le courant
 limite de la première vague : $i = i_1$)

IV.2.2. Etude du processus de transfert de charge et des réactions associées

IV.2.2.1. Polarographie d.c.

L'effet de la hauteur de la colonne de mercure et de la température sur la grandeur du courant mesurée à plusieurs potentiels dans la partie croissante de la vague polarographique sont donnés dans les figures 20 et 21 et reportées dans la table IV. Au début de la vague la valeur de l'exposant de

h est de 0.13 ± 0.02 et le coefficient de température est de $6.6 \text{ } \%/^{\circ}\text{C} \pm 0.7$. Pour des potentiels correspondant au courant limite ces coefficients sont respectivement 0.52 et $1.5 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$.

Table IV .

Valeurs des pentes, S_h et S_T obtenues à partir des droites $\ln(i) = f(\ln(h))$ et $\ln(i) = f(\ln(T))$. $i = \mu\text{A}$; $h = \text{cm}$; $T = ^{\circ}\text{C}$. E_R (-0.018 V) est le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ pour $h = 40 \text{ cm}$. A 25°C $E_{1/2}^2 = 0.063 - 0.022 \times \ln(h)$. Erreur: déviation standard pour 95% de probabilités.

Nature du courant mesuré	$E - E_R$ (V)	S_h $T = 25^{\circ}\text{C}$	S_T ($\%/^{\circ}\text{C}$) $h = 40 \text{ cm}$
première vague	+ 0.178	0.52 ± 0.03	1.4 ± 0.2
seconde vague	+ 0.078	---	6.2 ± 0.7
	+ 0.028	0.13 ± 0.02	5.1 ± 0.6
	+ 0.003	0.25 ± 0.02	----
	- 0.022	0.32 ± 0.02	2.6 ± 0.4
	- 0.047	0.39 ± 0.02	1.6 ± 0.2
	- 0.072	0.47 ± 0.03	----
	- 0.272	0.53 ± 0.03	1.5 ± 0.4

Ces résultats indiquent que le processus électrochimique est irréversible. Toutefois aucune hypothèse ne peut être faite sur la cinétique du transfert de charge car les techniques utilisées jusqu'à maintenant ne permettent pas de faire la distinction entre un transfert de charge réversible suivi d'une réaction chimique irréversible et un transfert de charge irréversible. Chaque fois que cette distinction ne peut pas être faite on parlera d'irréversibilité globale.

Dans le table V on donne les valeurs de $E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$ (voir IV par. 4.3.) en fonction du pH et du rapport R. Ces valeurs à différents pH sont toujours inférieures à la valeur théorique de 56,4 mV à 25°C correspondant à la réduction d'un système réversible mettant en jeu un seul électron (41). Puisqu.' un processus de transfert de charge irréversible ne peut conduire qu'à une augmentation de la valeur de $E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$ par rapport à la valeur théorique, une valeur de $E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$ inférieure à 56,4 mV ne peut s'expliquer, dans le cas du fer(III), qu'en admettant la réduction d'une espèce polynucléaire du fer(III).

Table V .

Valeurs de $E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$ en fonction du pH et du rapport R. T = 25°C
 $m = 1.56 \text{ mg/s}$; temps de goutte = 4.00 sec ; $[Fe]_t = 5.10^{-3} \text{ M}$
 Les polarogrammes sont enregistrés 3 jours après la préparation des solutions.

R	pH	$E_{\frac{3}{4}}^{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}} \text{ (V)}$
0.375	2.27	0.052
0.50	2.29	0.052
0.625	2.31	0.049
0.75	2.32	0.048
0.875	2.32	0.050
1.00	2.31	0.052
1.125	2.34	0.053
1.25	2.35	0.052
1.375	2.36	0.051
1.50	2.41	0.053
1.625	2.41	0.052
1.75	2.44	0.053
1.875	2.48	0.054
2.00	2.53	0.052
2.125	2.58	0.053

IV.2.2.2. Voltammétrie cyclique

Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique sur goutte de mercure pendue sont donnés dans la figure 22. L'absence d'un pic de reoxydation anodique (fig. 22) pour des vitesses de balayage comprises entre 1 mV/sec et 500 mV/sec confirme l'irréversibilité globale du processus électrochimique.

Le potentiel E_p (figure 23) et le courant i_p (figure 24) du pic varient avec la vitesse de balayage v de la manière prévue pour un processus irréversible (4-VI). De plus, l'aspect relativement symétrique du pic cathodique indique que l'espèce réductible, responsable de la deuxième vague, est probablement adsorbée sur l'électrode. Ceci est en accord avec l'observation faite au chapitre précédent (par. 2 -III).

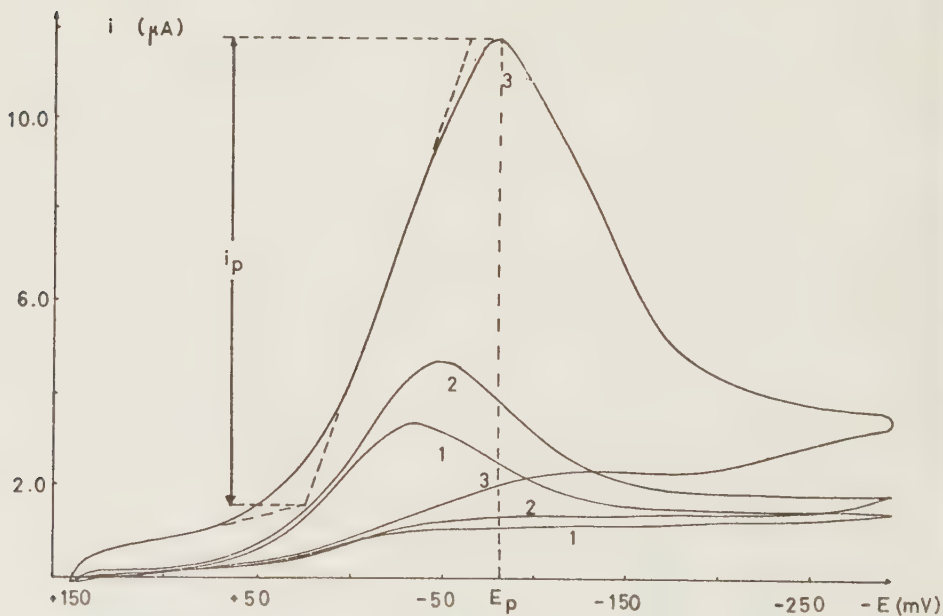


Figure 22.

Voltammétrie cyclique de solutions hydrolysées de Fe(III).

Les courbes sont enregistrées immédiatement après la formation de la goutte sur le microdoseur ($t_{\text{ads}} = 0$). Age des solutions: 1 jours. $[\text{Fe}]_t = 5 \cdot 10^{-3}$ M. $R = 2.0$. Surface de l'électrode:

2.2 mm^2 . $T = 25^\circ\text{C}$. Vitesse de balayage: 1: 10 mV/s 2: 20 mV/s
3: 100 mV/s

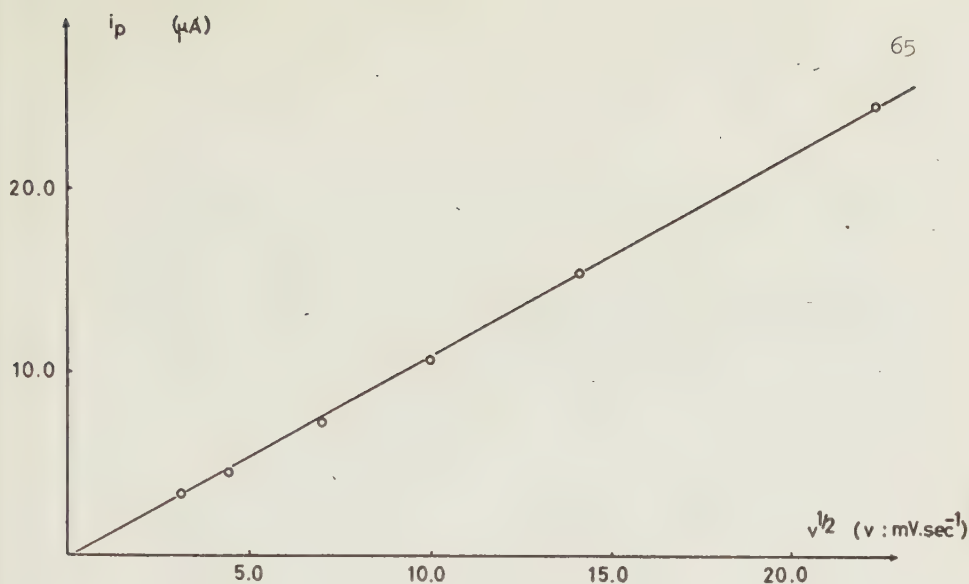


Figure 23

Variation de i_p (voir figure 23) avec la vitesse de balayage dans les expériences de voltammétrie cyclique. $t_{ads} = 0.0$.
 Surface de l'électrode : 2.2 mm^2 . $T = 25^\circ\text{C}$. $Fe_t = 5.10^{-3} \text{ M}$.
 $R = 2.0$.

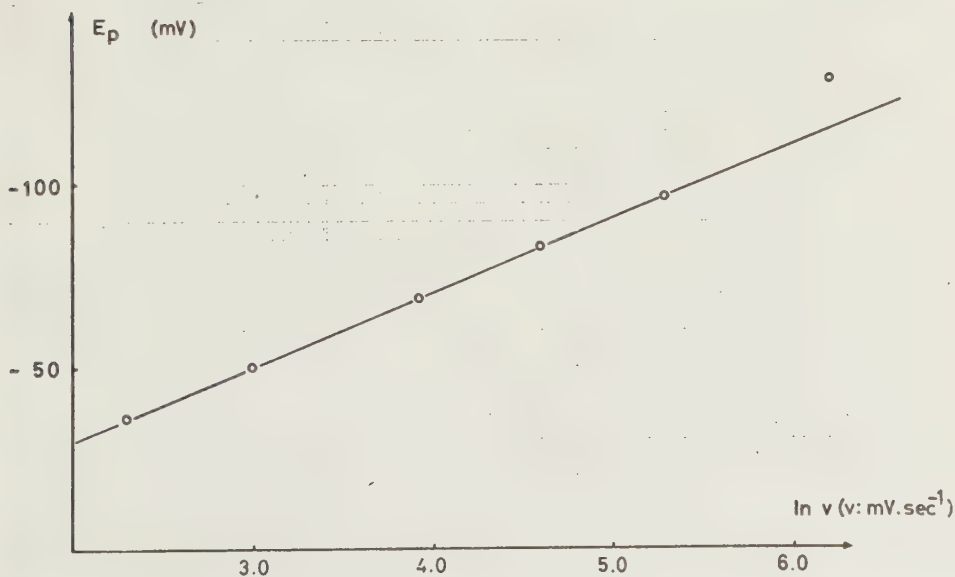


Figure 24

Variation de E_p (voir figure 23) avec la vitesse de balayage dans les expériences de voltammétrie cyclique. $t_{ads} = 0.0$.
 Surface de l'électrode : 2.2 mm^2 . $T = 25^\circ\text{C}$. $Fe_t = 5.10^{-3} \text{ M}$.
 $R = 2.0$.

IV.2.2.3. Polarographie alternative

La figure 25 montre l'effet de la fréquence, ω , sur les valeurs des potentiels de pic (E_p^0 , E_p^{90}) et les courants correspondants (i_p^0 , i_p^{90}) mesurés en polarographie a.c. pour des angles de phase $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ respectivement.

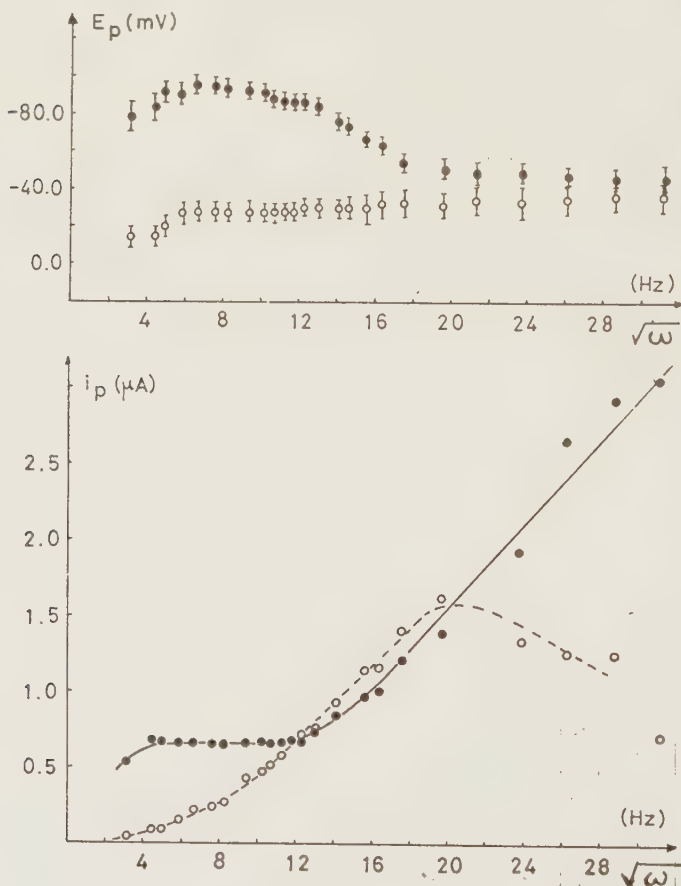


Figure 25

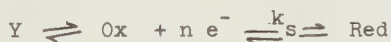
Variation du potentiel de pic, E_p , du courant de pic, i_p , des courbes polarographique a.c. avec la fréquence. Débit du mercure: 2.47 mg/s. Temps de goutte: 1.0 sec. $T = 25^\circ C$.

$[Fe]_t = 5.10^{-3}$ M. $R = 2.0$.

• angle de phase : 0°

○ angle de phase: 90°

Les variations de i_p^0 et de i_p^{90} montrent que le processus global de réduction n'est pas Nernstien pour des fréquences inférieures à 120 Hz mais le devient lorsque la fréquence est comprise entre 120 et 400 Hz. Pour des valeurs de ω supérieures à 400 Hz le processus de réduction redevient lent. L'augmentation apparente dans la réversibilité du processus global à l'électrode pour des fréquences supérieures à 120 Hz peut s'expliquer en admettant que l'irréversibilité observée en polarographie normale et en voltammétrie cyclique est due à une réaction chimique rapide qui fait suite à un transfert de charge réversible et rapide (constante de vitesse : k_r) Smith et coll. ont étudié (42-45) du point de vue théorique les résultats obtenus en polarographie a.c. avec des systèmes comportant des réactions chimiques couplées au processus de transfert de charge. Leurs résultats montrent en particulier que l'allure des courbes $\cot \phi = f(E - E_{1/2})$ est un bon critère pour faire la distinction entre les différents mécanismes possibles. Si l'on compare l'allure des courbes montrées dans la figure 26 avec celles données dans la figure 9 D de la référence (44) on constate que les résultats sont identiques. Or cette dernière figure est caractéristique d'une réaction chimique réversible précédant un transfert de charge lent (dont la constante de vitesse est k_s):



La variation de la forme de ces courbes (fig. 9 D ref. 44) lorsque k_s augmente est également identique à celle observée dans la figure 26 lorsque la fréquence augmente. Ceci peut s'expliquer si l'on admet que dans notre cas l'irréversibilité n'est pas due au transfert de charge proprement dit, mais à une réaction chimique rapide et irréversible qui suit un transfert de charge Nernstien. Le processus global à l'électrode suit alors un mécanisme C-E-C (42).

qui s'écrit:



Dans un tel système, en augmentant la fréquence, l'influence de la réaction chimique qui suit le transfert de charge sur l'irréversibilité globale du système devient de moins en moins importante et celui-ci se comporte comme un système réversible. Dans ce cas une augmentation de la fréquence a donc les mêmes effets qu'une augmentation de k_s dans la fig. 9 D de la réf. 44 et les résultats donnés dans la figure 26 sont consistants avec le mécanisme C-E-C pour lequel le transfert de charge est réversible.

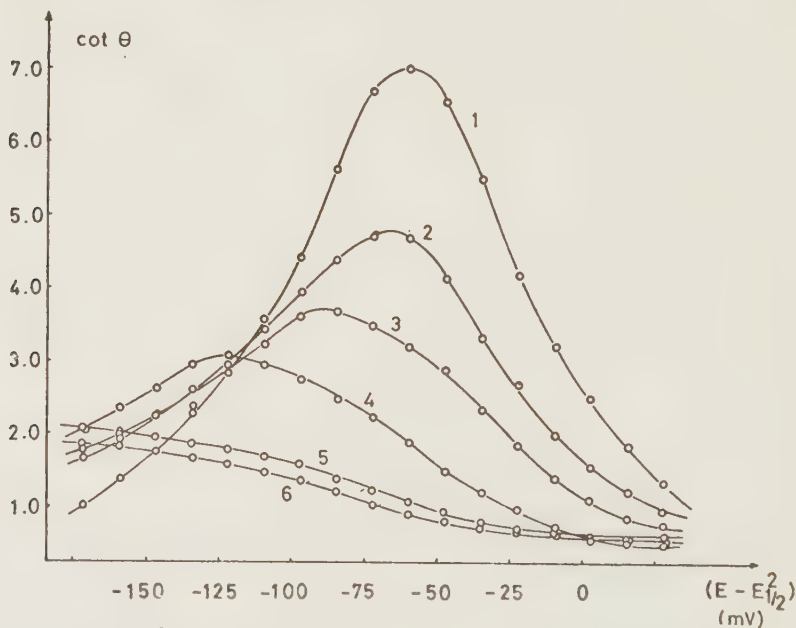


Figure 26

Variation de $\cot(\theta)$ avec $(E - E_{1/2}^2)$ calculés à partir des polarogrammes a.c. sur goutte de mercure. $T = 25^\circ\text{C}$. Débit du mercure: 2.47 mg/s. Temps de goutte: 1.0 s. $|\text{Fe}|_t = 5 \cdot 10^{-3}$ M. $R = 2.0$. $E_{1/2}^2 = -0.018$ V

<u>1</u> :	= 25 Hertz	<u>2</u> :	= 35 Hertz	<u>3</u> :	= 45 Hertz
<u>4</u> :	= 89 Hertz	<u>5</u> :	= 200 Hertz	<u>6</u> :	= 310 Hertz

Le déplacement de E_p^0 vers des valeurs positives lorsque la fréquence augmente (fig. 25) peut être interprété par un phénomène d'adsorption rapide et réversible du dépolariseur. En effet, en polarographie normale, une telle adsorption déplace le potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ vers les valeurs négatives (36 -XVI). Or, en polarographie a.c., lorsque la fréquence augmente la cinétique d'adsorption du dépolariseur devient faible par rapport à ω et le phénomène d'adsorption n'a plus d'influence sur le potentiel de réduction. Il doit donc résulter un saut de potentiel de E_p^0 vers les potentiels positifs. L'existence d'un tel phénomène d'adsorption pour $\omega < 300$ Hz est aussi suggérée par la bonne linéarité de la courbe $i_p^{90} = f(\omega)$ qui indique une importante contribution du courant capacitif (figure 27).

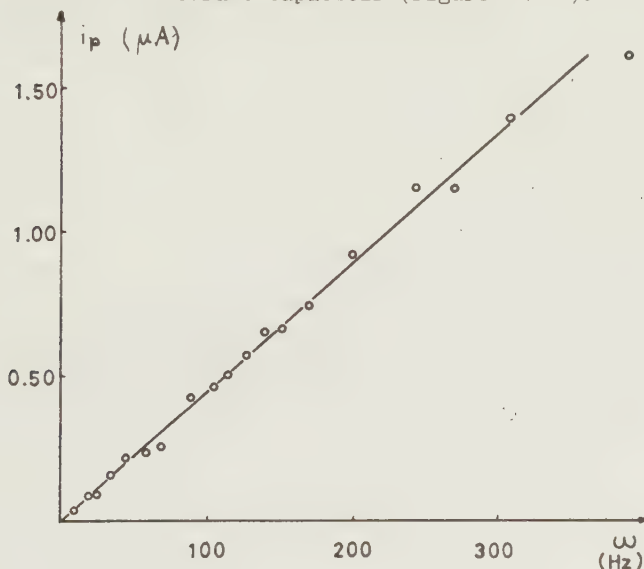


Figure 27

Variation du courant de pic, i_p , des polarogrammes a.c. avec la fréquence. Angle de phase: 90° . Débit du mercure: 2.47 mg/s. Temps de goutte: 1.0 s. $T = 25^\circ C$. $[Fe]_t = 5.10^{-3}$ M. $R = 2.0$.

IV. 3. Interprétation quantitative de la deuxième vague polarographique

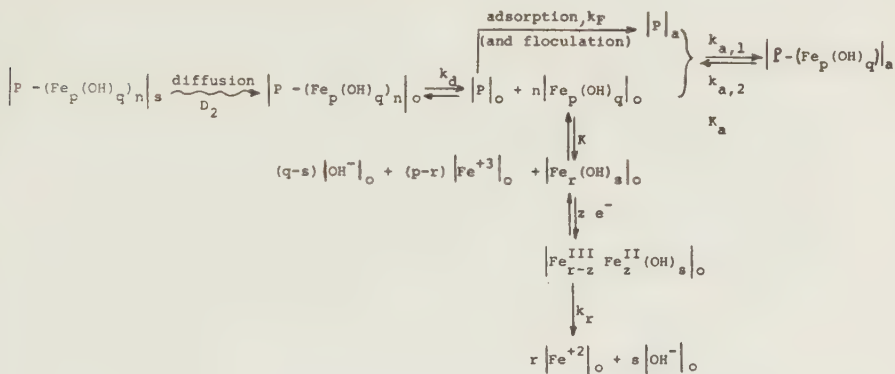
IV.3.1. Schéma de réduction électrochimique

Les résultats obtenus au moyen des différentes techniques nous permettent de tirer les conclusions suivantes sur les facteurs, qui influencent le processus de réduction associé à la deuxième vague polarographique. Celui-ci fait intervenir:

- la présence d'espèces de poids moléculaire élevé (approximativement 6500 ± 200) dans la solution (III.5.3).
- l'adsorption de l'espèce réductible (IV.2.2.2)
- la réduction réversible et rapide d'espèces polynucléaires suivie et précédée de réactions chimiques rapides (IV.2.2.2)

De plus la réduction directe de l'espèce de poids moléculaire élevé étant improbable, la réaction chimique qui précède le transfert de charge est vraisemblablement reliée à la dissociation de ce polymère avant sa réduction. Enfin, même si les résultats obtenus en polarographie a.c. montrent que l'adsorption du dépolariseur est relativement rapide, il existe un second processus d'adsorption à la surface de l'électrode qui est responsable d'une accumulation lente du dépolariseur (III.2.). Ces observations peuvent être expliquées si l'on admet que les solutions de fer(III) hydrolysées contiennent un polymère constitué d'un "squelette" cinétiquement inerte (appelé P) entouré par une couche capable de se dissocier rapidement pour donner des complexes de faible poids moléculaire (désignés $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$). Un tel modèle correspond assez bien à celui proposé par Brady et coll. (27) et étudié et discuté par Sommer (30). En plus, dans son article

Brady cite les résultats de P.Saltman qui avait observé que seulement un maximum de 50% de fer pouvait être extrait du polymère au moyen d'agents complexants. Il est probable que les espèces fortement chargées $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ stabilisent le polymère et l'empêchent de coaguler. Il faut donc tenir compte lors de la dissociation de ces particules d'un éventuel phénomène de floculation. Le composé polymérique $\text{P} - (\text{Fe}_p(\text{OH})_q)_n$ sera discuté plus en détail par la suite. Sur la base de ce modèle les résultats voltammétriques peuvent être expliqués par le mécanisme de réduction suivant:



dans lequel les indices a, s, o correspondent aux espèces adsorbées, dans la solution et à la surface de l'électrode respectivement. et les paramètres n, p, q, r, s doivent être considérés comme des valeurs moyennes.

Puisque la seconde vague polarographique correspond à la réduction d'un complexe polynucléaire (IV.2.2) p doit être plus grand que 1. D'autre part, si la particule participant à la réaction de transfert de charge était un monomère (r=1.) on n'observerait pas de deuxième vague polarographique car le composé $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ ferait alors partie des espèces "simples".

La condition $p \geq r \geq 1$ est donc probablement correcte. Toutefois dans la discussion qui suit aucune hypothèse n'est faite sur les valeurs de p et de r .

A la surface de l'électrode le polymère $P - (Fe'_p(OH)_q)_n$ se dissocie pour former les espèces $Fe_p(OH)_q$. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus cette dissociation pourrait aboutir à la coagulation du squelette restant P . De toute manière ces hydroxydes sont des composés hydrophobes dont les propriétés d'adsorption aux interfaces sont bien connues. Il est donc probable que le squelette P ainsi formé par dissociation, s'adsorbe immédiatement à la surface de l'électrode, directement ou après coagulation. Si $Fe_p(OH)_q$ est fixé réversiblement à $|P|_a$ comme à $|P|_o$, l'accumulation lente du dépolarisateur pendant les expériences effectuées par "cathodic stripping" peut correspondre à l'adsorption lente de P à la surface de l'électrode. (III.2).

On admet ici que la constante de vitesse de dissociation (k_d) est très élevée ce qui probablement le cas si $Fe_p(OH)_q$ est lié à P principalement par des ponts hydroxo ou par physisorption. Si l'on admet cette dissociation comme rapide il est raisonnable d'admettre que la dissociation des espèces $P - (Fe_p(OH)_q)_n$ adsorbées soit aussi rapide, expliquant ainsi les phénomènes d'adsorption rapides mises en évidence par polarographie a.c. (IV.2.2.2). De façon générale les complexes $Fe_p(OH)_q$ peuvent être réduits soit directement soit par l'intermédiaire d'un composé $Fe_r(OH)_s$ qui est en équilibre rapide avec $Fe_p(OH)_q$. Cette dernière réaction correspondrait à la réaction rapide et réversible précédant le transfert de charge observé en polarographie a.c. (IV.2.2.2).

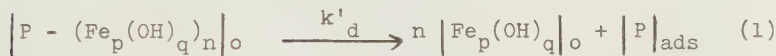
Le transfert de charge réversible (IV.2.2.2) associé à $Fe_r(OH)_s$ conduit à la formation du composé $Fe^{III}_{r-z} Fe^{II}_z(OH)_s$ où la valeur de z est vraisemblablement de 1 (46).

On peut admettre que ce composé, vraisemblablement instable, se décompose très rapidement en libérant Fe^{III} qui est instantanément réduit en Fe^{II} . Cette dernière réaction est responsable de l'irréversibilité globale de la deuxième vague polarographique.

Dans la figure 29 nous présentons les différentes techniques utilisées qui ont conduit à l'élaboration du schéma de réaction proposé auparavant (IV.3.1.) en précisant le critère utilisé dans chaque méthode ainsi que les résultats obtenus.

IV.3.2. Equation de la deuxième vague polarographique

Sur la base du schéma de réaction décrit ci-dessus on peut dériver l'équation de la deuxième vague polarographique. Si l'on considère que la floculation des colloïdes hydrophobes est toujours un processus irréversible (47) on peut décrire la réaction de dissociation et de floculation par la réaction globale et irréversible suivante:



Il faut préciser que cette réaction est également valable dans le cas d'une adsorption irréversible de P en absence de floculation.

Le flux de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$, $\frac{dN}{dt}$, à l'électrode est donné par

$$\frac{dN}{dt} = n \cdot \left| \frac{dN_p}{dt} \right|_o \quad (2)$$

Technique	Criteria	Interpretation of the results	Proposed electrode process
cathodic stripping	i_p at various waiting time	slow adsorption phenomenon	$(P)_s$ $\downarrow$ diffusion (D) P $P \rightleftharpoons (N)_a \rightleftharpoons N$ $(N-Fe_p(OH)q)_a \xrightleftharpoons{K_a} (N)_a$ $(N-Fe_p(OH)q)_a \rightleftharpoons n Fe_p(OH)q$ $n Fe_p(OH)q \rightleftharpoons Fe_r^{II}(OH)_s$ $Fe_r^{II}(OH)_s \rightleftharpoons Fe_r^{II}, Fe_1^{II}(OH)_s + e^-$ $Fe_r^{II}, Fe_1^{II}(OH)_s \xrightleftharpoons{k_r} r Fe^{2+} + s OH^-$ $\downarrow$ diffusion
a-c. polarography	influence of ω on i_p and E_p at $\varnothing=0^\circ$ and 90°	fast adsorption phenomenon	
d-c polarography	measurement of $E_{1/4} - E_{3/4}$	reduction of a polynuclear complex which dissociates before the electrode process	
d-c polarography	variation of $E_{1/2}$ with pH	reversible liberation of OH^- by dissociation of complex before the electrode process	
a-c. polarography	measurement of $\cot \varnothing$ along the wave	reversible chemical reaction preceding an irreversible electrode process	
a-c. polarography	Change of i_p with ω	reversible charge transfer	
a-c. polarography	Change of $\cot \varnothing$ with ω		
cyclic voltammetry	shape of the curve; influence of v on E_p and i_p	overall irreversible electrode process	
d-c polarography	Change of i with h and T along the wave		
ω = frequency h = height of the mercury column T = temperature $\varnothing$ = phase angle v = scan rate $E_{1/2}, E_{3/4}, E_{1/4}$ = potential corresponding to $i_1^{(m)}/2, 3 \cdot i_1^{(m)}/4, i_1^{(m)}/4$			

Figure 28

Schéma du mécanisme de réduction de l'espèce polynucléaire $(Fe_p(OH)_q)_n - P$ sur l'électrode à goutte de mercure tombante, avec description de la technique et du critère utilisé pour mettre en évidence chaque étape.

où $\left| \frac{d N_P}{d t} \right|_0$ est le flux du polymère vers la surface de l'électrode. Selon l'équation d'Ilkovic (36-VI) en polarographie normale sur goutte de mercure tombante, la vitesse de diffusion du polymère vers l'électrode est donnée par

$$\begin{aligned} \left(\frac{d N_P}{d t} \right)_0 &= 0,732 \cdot 10^{-3} \cdot D_P^{\frac{1}{2}} \cdot d^{2/3} \cdot t^{1/6} \left| P-(Fe_p(OH)_q)_n \right|_s - \left| P-(Fe_p(OH)_q)_n \right|_o \\ &= \left(\frac{d N_P}{d t} \right)_{\max} - 0,732 \cdot 10^{-3} \cdot D_P^{\frac{1}{2}} \cdot d^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot \left| P-(Fe_p(OH)_q)_n \right|_o \quad (3) \end{aligned}$$

où: $\left| P-(Fe_p(OH)_q)_n \right|$ est la concentration molaire du polymère
 D_P le coefficient de diffusion du polymère ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)
 m le débit de mercure ($\text{mg} \cdot \text{sec}^{-1}$)
 t le temps de goutte

D'autre part, la vitesse de formation de $Fe_p(OH)_q$ décrite par la réaction (1) vaut:

$$\frac{d N}{d t} = n \cdot k'_d \cdot \left| P-(Fe_p(OH)_q)_n \right|_o \quad (4)$$

En combinant (2), (3) et (4) on obtient:

$$\frac{d N}{d t} = \frac{(dN/dt)_{\max}}{1 + \frac{0,732 \cdot 10^{-3} D_P^{\frac{1}{2}} d^{2/3} t^{1/6}}{k'_d}} \quad (5)$$

où:

$$\left(\frac{d N}{d t} \right)_{\max} = n \cdot \left(\frac{d N_P}{d t} \right)_{\max}$$

Le flux de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ à l'électrode doit être égal à la somme des flux de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ qui tiennent compte de la disparition de cette particule de la surface de l'électrode soit par adsorption $\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{ads}}$, soit par réduction, $\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{red}}$, on doit avoir

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{ads}} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{red}} \quad (6)$$

$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{ads}}$ peut être calculé de la même manière que celle décrite dans la référence (36): si l'adsorption de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ sur $|P|_a$ est instantané et réversible le nombre N de molécules adsorbées est donné par

$$\frac{N}{N_m} = \frac{S \cdot K_a \cdot [\text{Fe}_p(\text{OH})_q]_o}{1 + K_a [\text{Fe}_p(\text{OH})_q]_o}$$

où N_m est le nombre maximum de molécules $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ qui peuvent être adsorbées

K_a est la constante d'équilibre d'adsorption

S la surface disponible pour l'adsorption de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$

On peut admettre, en première approximation, que la variation de S avec le temps suit la même loi que celle qui décrit la croissance de la goutte. Or

$$S = \beta' \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$$

où β' est une constante égale à 0.85 si S représente la surface de l'électrode. D'autre part si la quantité de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ adsorbée est relativement faible en comparaison des sites disponibles, on a :

$$N \approx \beta' \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot N_m \cdot K_a [\text{Fe}_p(\text{OH})_q]_o$$

et

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{ads}} = 6 \cdot N_m \cdot K_a \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \cdot |\text{Fe}_p(\text{OH})_q|_o \quad (7)$$

Des équations (5), (6) et (7) on obtient:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{red}} = \frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{max}}}{1 + \frac{0,732 \cdot 10^{-3} \cdot D_P^{\frac{1}{2}} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}{k'_d}} - 6 \cdot m^{2/3} \cdot N_m \cdot K_a \cdot t^{-1/3} \cdot |\text{Fe}_p(\text{OH})_q|_o \quad (8)$$

Si tous les ions ferriques de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ sont réduits en Fe^{II} , alors:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{red}} = \frac{i}{p \cdot F} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{max}} = \frac{i_d}{p \cdot F}$$

où i , est le courant mesuré et i_d le courant limite mesuré quand il est entièrement contrôlé par la diffusion. Le premier terme de l'équation (8) peut être écrit:

$$\frac{i_L}{p \cdot F} = \frac{i_d}{1 + \frac{0,732 \cdot 10^{-3} \cdot D_P^{\frac{1}{2}} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}{k'_d}} \cdot \frac{1}{p \cdot F}$$

Puisqu'il a été observé que le courant limite, i_L , de la deuxième vague polarographique était entièrement limité par la diffusion (IV.2.1.2) les vitesses de dissociation et de floculation sont nécessairement très rapides par rapport à la diffusion. Dans ce cas les conditions suivantes sont valables:

$$k'_d \gg 0,732 \cdot 10^{-3} \cdot D_P^{\frac{1}{2}} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

et $i_L = i_d$

L'équation (8) devient alors:

$$i = i_d - pF \cdot 6 \cdot m^{2/3} \cdot N_m \cdot K_a \cdot t^{-1/3} \cdot |\text{Fe}_p(\text{OH})_q|_o \quad (9)$$

D'autre part, on a supposé que l'équilibre entre $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ et $\text{Fe}_r(\text{OH})_s$ était instantané; on peut donc introduire les constantes

$$\beta_{pq} = \frac{|\text{Fe}_p(\text{OH})_q|}{|\text{Fe}|^p \cdot |\text{OH}|^q} \quad \text{et} \quad \beta_{rs} = \frac{|\text{Fe}_r(\text{OH})_s|}{|\text{Fe}|^r \cdot |\text{OH}|^s}$$

dans l'équation (8) qui devient:

$$(i_d - i)^{r/p} = (b \cdot p F m^{2/3} N_m K_a \cdot t^{-1/3})^{r/p} \frac{\beta_{pq}^{r/p} |\text{OH}|_o^p \cdot |\text{Fe}_r(\text{OH})_s|_o}{\beta_{rs}} \quad (10)$$

Le courant est aussi relié au flux, $\frac{d N_F}{dt}$, des particules $\text{Fe}_{r-z}^{\text{III}} \text{Fe}_z^{\text{II}}(\text{OH})_s$ formées à la surface de l'électrode. Le processus global comporte la réduction complète des ions ferriques de $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$, i est donc donné par

$$i = - p \cdot F \cdot \frac{d N_F}{d t} \quad (11)$$

et puisque la réaction qui suit le transfert de charge est complètement irréversible:

$$- \frac{d N_F}{d t} = S' \cdot \mu \cdot 10^{-3} \cdot k_r \cdot |\text{Fe}_{r-z}^{\text{III}} \text{Fe}_z^{\text{II}}(\text{OH})_s|_o \quad (12)$$

où μ est l'épaisseur de la couche de réaction chimique
S' la surface de l'électrode définie précédemment.

Si D_F est le coefficient de diffusion de $\text{Fe}_{r-z}^{\text{III}} \text{Fe}_z^{\text{II}}(\text{OH})_s$ on a

$$\mu = \sqrt{D_F / k_r} \quad \text{et} \quad S' = 0,85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$$

De (11), (12) et (13), (14) on obtient:

$$i = 0,85 p F \cdot \sqrt{D_F \cdot k_r} \cdot 10^{-3} m^{2/3} t^{2/3} |\text{Fe}_{r-z}^{\text{III}} \text{Fe}_z^{\text{II}}(\text{OH})_s|_o \quad (15)$$

Finalement puisque le transfert de charge comporte une réaction réversible on peut appliquer l'équation de Nernst:

$$E = E_O^r + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{|Fe_r(OH)_s|_O}{|Fe_{r-z}^{III} Fe_z^{II}(OH)_s|_O} \quad (16)$$

En combinant (10), (15) et (16) on obtient:

$$E = E_O^r + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left[\frac{\beta_{rs} \sqrt{D_F k_r}}{(\beta_{pq} K_a)^{r/p}} \cdot \frac{0,85 (pF)^{\frac{(p-r)}{p}} \cdot 10^{-3}}{(G N_m)^{r/p}} \cdot m^{2/3 \left(\frac{p-r}{p}\right)} \cdot t^{\left(\frac{2p+r}{3p}\right)} \right] \\ + \left(\frac{ps-qr}{p} \right) \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln |OH|_O + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left[\frac{(id-i)^{r/p}}{i} \right] \quad (17)$$

Dans le domaine de pH étudié (2.0 à 3.0 il n'est pas possible d'utiliser des agents tampons n'ayant pas d'effet complexant vis à vis du fer(III). Pour cette raison les solutions analysées ne sont pas tamponnées. Dans ce cas la concentration de OH^- , $|OH^-|_O$, à la surface de l'électrode est différente de celle, $|OH^-|_S$, au sein de la solution. Dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude ($2.0 < pH < 3.0$), $|H^+|_O$ est donné par (36-XII)

$$|H^+|_O = |H^+|_S \cdot \frac{i_d^H - i + \sqrt{(i_d^H - i)^2 + A}}{2 \cdot i_d^H}$$

$$\text{où} \quad |H^+|_O = K_e / |OH^-|_O$$

K_e étant le produit ionique de l'eau et

$$A = 4 \cdot \sqrt{\frac{D_{OH}}{D_H}} \cdot \frac{i_{dH}^H}{|H^+|^2} \cdot K_e$$

D_{OH} et D_H les coefficients de diffusion de OH^- et H^+ respectivement. Dans nos conditions les concentrations de fer(III) et de H^+ sont telles que les conditions suivantes sont respectées:

$$A \ll (i_d^H - i)^2 \quad \text{et} \quad |H^+|_O = |H^+|_S \cdot \frac{i_d^H - i}{i_d^H}$$

D'où l'équation (17) devient:

$$E = E_O^r + \frac{RT}{zF} \ln \underbrace{\left[\frac{k_e \left(\frac{ps-qr}{p} \right) \cdot \beta_{rs} \sqrt{D_F k_r}}{(\beta_{pq} K_a)^{r/p}} \cdot \frac{0.85 (pF)^{\frac{(p-r)}{p}} \cdot 10^{-3}}{(\sigma N_m)^{r/p}} \cdot m^{2/3 \left(\frac{p-r}{p} \right)} \cdot t^{\left(\frac{2p+r}{3p} \right)} \right]}_{E_1}$$

$$+ \underbrace{2.3 \left(\frac{ps-qr}{p} \right) \cdot \frac{RT}{zF} \cdot pH}_{E_2} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\left(\frac{i_d^H - i}{i_d^H} \right)^{\frac{qr-ps}{p}} \cdot \left(\frac{i_d - i}{i} \right)^{r/p} \right] \quad (18)$$

où pH est défini comme $-\log |H^+|_S$

IV.4. Vérification expérimentale du schéma de réduction

Il n'est pas possible de calculer les valeurs des différentes constantes d'équilibre ou de vitesse incluses dans le processus électrochimique global en raison du fait qu'il y a trop de paramètres inconnus dans le terme constant E_1 de l'équation (18). Il est toutefois possible d'obtenir des renseignements sur la valeur des termes z, r, p, q et s .

IV.4.1. Influence de la hauteur de la colonne (h)

m, t , et i_d sont reliés à h par les relations suivantes (36) :

$$d = C_d \cdot h \quad t = C_t / h \quad i_d = C_1 \cdot h^{\frac{1}{2}}$$

où C_d , C_t et C_1 sont des constantes. En combinant ces relations

avec l'équation (18), le potentiel $E_{\frac{1}{2}}^2$ qui correspond à $i = i_d/2$ est donné par:

$$E_{\frac{1}{2}}^2 = C_2 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{p+r}{p} \right) \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln(h) \quad (19)$$

où C_2 est une constante qui inclut tous les autres paramètres constants. La figure 29 nous montre que cette linéarité est vérifiée. A partir de la pente de cette droite on peut calculer la valeur de 1.71 ± 0.03 pour le terme $\frac{1}{z} \cdot \left(\frac{p+r}{p} \right)$. A partir de cette valeur on peut calculer la valeur de 0.71 ± 0.03 pour r/p en supposant $z = 1$. Une valeur plus élevée de z est très improbable car dans ce cas r/p serait plus grand que 1 ce qui indiquerait une polymérisation réversible et rapide précédant le processus de réduction.

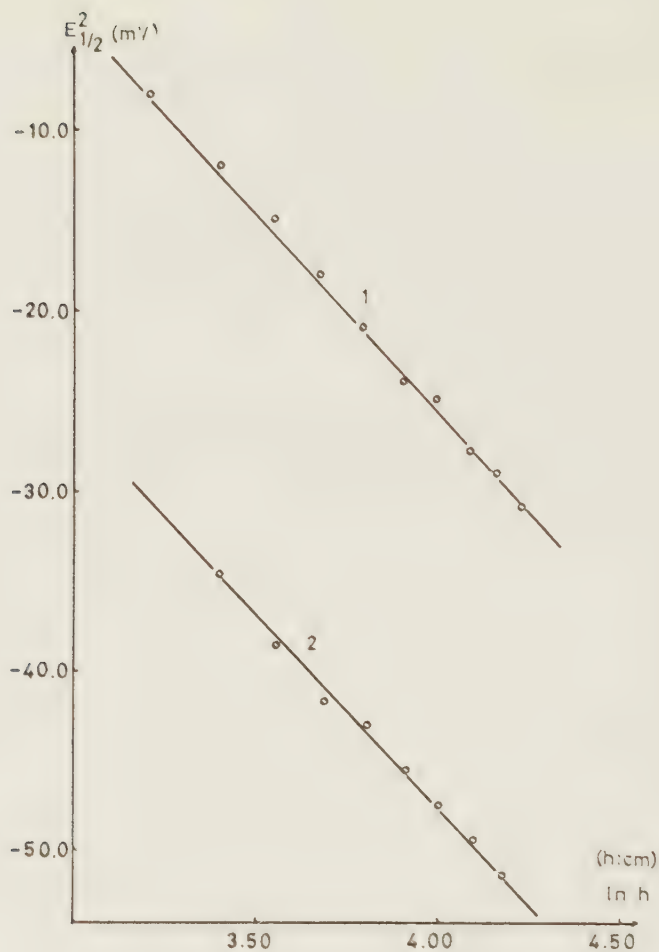


Figure 29

Variation de $E_{1/2}^2$ avec la hauteur de la colonne de mercure, en polarographie d.c. sur goutte de mercure tombante. Débit du mercure: 1.56 mg s. Temps de goutte: 4.00 s. $T = 25^\circ\text{C}$

1: $[\text{Fe}]_t = 5.10^{-5}\text{M}$, $R = 1.0$ 2: $[\text{Fe}]_t = 10^{-5}\text{M}$, $R = 1.0$

IV.4.2. Influence du pH

Pour $i = i_d/2$ l'équation (18) peut être transformée en

$$E_{1/2}^2 - \left(\frac{r}{p} - 1\right) \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{i_d}{2}\right) = E_1 + \left(\frac{qr-ps}{p}\right) \frac{RT}{zF} \ln \left[|H^+|_s \left(1 - \frac{i_d}{2i_d^H}\right) \right] \quad (20)$$

Si l'on utilise les valeurs: $r/p = 0.71$ et $z = 1$, obtenues au par 4.1 le terme $(r/p - 1)$ vaut -0.29 et le graphique obtenu (figure 31) en traçant le terme de gauche de l'équation (20) en fonction de $\ln \left[|H^+|_s \cdot \left(1 - \frac{i_d}{2i_d^H}\right) \right]$ doit donner une droite, ce qui est effectivement observé expérimentalement. La pente de cette droite permet de calculer la valeur de $(qr/p - s)/z$ qui est égale à 1.5 ± 0.1 . En supposant $z = 1$ il est alors possible de calculer par itération successives les nombres entiers de q et s qui satisfont les résultats ci-dessus. La bonne linéarité des graphes de la figure 30 indique que dans le domaine de pH étudié ($2.0 < \text{pH} < 3.0$) les quotients r/p et q/s ne dépendent pas significativement du pH.

IV.4.3. Calcul de r/p et de $(qr/p - s)$ à partir de $E_{3/4}^3 - E_{1/4}^1$

On peut montrer qu'à partir de l'équation (18) on a

$$E_{3/4}^3 - E_{1/4}^1 = -\left(\frac{r+p}{p}\right) \cdot \frac{RT}{zF} \ln(3) + \left(\frac{qr-ps}{p}\right) \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left[\frac{1 - \frac{3i_d}{4i_d^H}}{1 - \frac{i_d}{4i_d^H}} \right] \quad (21)$$

Si l'on trace $E_{3/4}^3 - E_{1/4}^1$ (table V) en fonction de

$$\ln \left[\frac{1 - \frac{3i_d}{4i_d^H}}{1 - \frac{i_d}{4i_d^H}} \right]$$

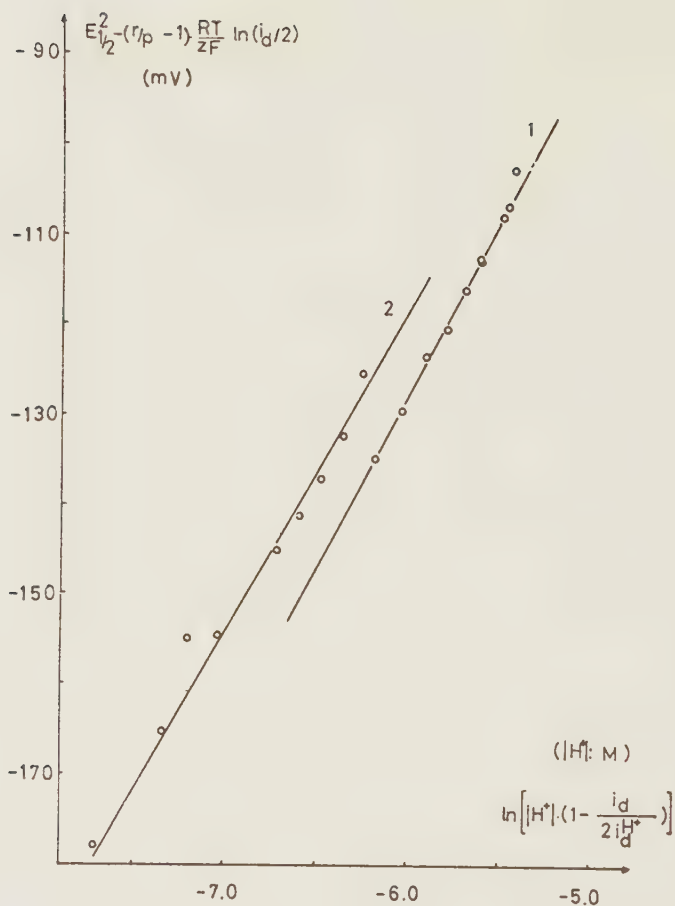


Figure 31

Variation de $E_{1/2}^2$ en fonction du pH. Débit du mercure: 1.56 mg/s
 Temps de goutte: 4.00 s. $T = 25^\circ C$.

1: $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$ 2: $[Fe]_t = 10^{-3} M$

Les unités de $E_{1/2}^2$ de i_d et de H^+ sont mV, A et M respectivement.

Il est possible d'obtenir les valeurs de r/p et de $(qr - ps)/p$ séparément (figure 32). Malgré la dispersion relativement élevée des points obtenus, ce graphique montre que la relation (21) est effectivement suivie. De ce graphique on peut calculer les valeurs de 1.4 et 0.77 pour $(qr/p - s)$ et r/p respectivement.

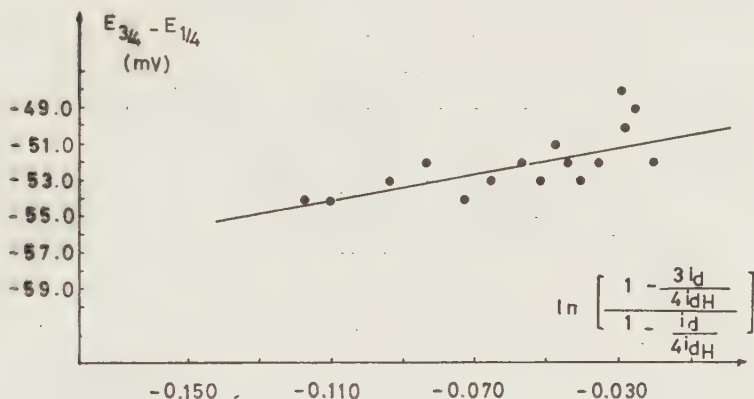


Figure 32

Représentation de $(E_{3/4}^2 - E_{1/4}^1)$ en fonction de

$\ln \left(1 - \frac{3i_d}{4i_{dH}} \right) / \left(1 - \frac{i_d}{4i_{dH}} \right)$ (eq. (21)). Temps de goutte: 4.00 s

Débit du mercure: 1.56 mg/s. $|Fe|_t = 5.10^{-3}$ M. $T = 25^\circ$ C.

Polarogrammes enregistrés 3 jour après la préparation des solutions.

Compte tenu de la dispersion assez élevée de ces points, ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues précédemment (par.4.2). On constate aussi que les rapports r/p et q/s sont assez indépendants du pH.

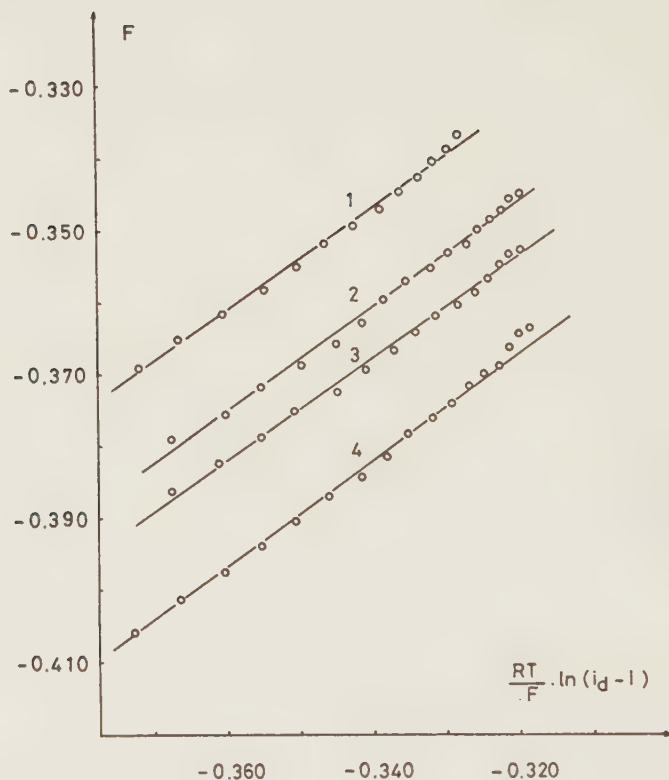


Figure 33

Représentation de $F = E - \left(\frac{9RT}{p} - \frac{ps}{F}\right) \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_d^H - i}{i_d^H} \right) + \frac{RT}{F} \ln(i)$

en fonction de $\frac{RT}{F} \ln(i_d - i)$ (eq. 22). Temps de goutte: 4.0 s
 Débit du mercure: 1.56 mg/s. Les unités de i et E sont μA et V respectivement. 1: $R = 1.125$, $pH = 2.34$ 2: $R = 1.625$, $pH = 2.41$
3: $R = 1.875$, $pH = 2.48$ 4: $R = 2.25$, $pH = 2.64$.

Les polarogrammes sont enregistrés 3 jours après la préparation des solutions. $[Fe]_t = 5.10^{-3} M$. $T = 25^\circ C$.

IV.4.4. Relation $E = f(i)$

La valeur des différents paramètres z , r/p et $(qr - ps)/p$ peut être vérifiée en utilisant l'équation (22) obtenue en transformant l'équation (18):

$$E - \underbrace{\left(\frac{qr-ps}{p} \right) \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{i_d^H - i}{i_d^H} \right) + \frac{RT}{zF} \ln(i)}_F = (E_1 + E_2) + \frac{r}{p} \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln(i_d - i) \quad (22)$$

Dans la figure 33 on montre que l'on obtient une relation linéaire si l'on trace le terme de gauche (F) en fonction de $\ln(i_d - i)$. A partir de la pente de cette droite on peut calculer la valeur de r/p qui vaut 0.71 ± 0.03 .

IV.5. Conclusion du chapitre

Les différentes méthodes ci-dessus fournissent pour r/p la valeur moyenne de 0.73 ± 0.03 .

Le couple des valeurs entières minimum de r et de p qui correspondent à cette valeur moyenne est 3 et 4. D'autre part, les valeurs entières minimum de q et s qui satisfont la valeur moyenne de $(qr/p - s)$ obtenue au paragraphe IV.4.2. sont 6 et 3 ou 5 et 2 respectivement. En raison de l'erreur de mesure sur ce paramètre il n'est pas possible de faire la distinction entre ces deux couples de valeurs. La réaction de dissociation la plus simple à l'électrode est donc:



L'existence de $\text{Fe}_3(\text{OH})_2^{+7}$ étant peu vraisemblable, la première réaction est la plus probable. L'existence de $\text{Fe}_3(\text{OH})_3^{+6}$ a d'ailleurs déjà été postulée par Sommer (30). Les valeurs de 4,6,3,3 pour p,q,r, et s respectivement sont les valeurs minimales pour ces paramètres.

V. APPLICATION DES TECHNIQUES VOLTAMMETRIQUES A L'ETUDE DES PROPRIETES DES SOLUTIONS HYDROLYSEES DE FER(III)

V.1. Etude de la composition du polymère et de la composition des solutions non fractionnées.

Les résultats décrits dans le chapitre III et IV semblent indiquer que les solutions hydrolysées du fer(III) contiennent trois types d'espèces dont les concentrations respectives varient avec le pH:

- des complexes mono ou polynucléaires à faible poids moléculaire tels que $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ qui sont en équilibre rapide les uns avec les autres et sont associés à la première vague polarographique. La concentration totale d'ions Fe(III) et le nombre moyen d'ions OH^- par Fe(III) dans ces complexes sont représentés par $|\text{Fe}|_c$ et $\bar{n}_c$ respectivement ($\bar{n}_c = |\text{OH}|_c / |\text{Fe}|_c$)
- un polymère $\text{P}-(\text{Fe}_p(\text{OH})_q)_n$ ayant un poids moléculaire modérément élevé (environ 6500) exclu par le gel Sephadex G - 25 (par.III.5.2) associé à la deuxième vague polarographique. Dans ces composés la concentration en fer(III) total et le nombre moyen de OH^- par Fe(III) sont symbolisés par $|\text{Fe}|_p$ et $\bar{n}_p$ respectivement. ($\bar{n}_p = |\text{OH}|_p / |\text{Fe}|_p$).
- des polymères ayant un poids moléculaire très élevé qui restent adsorbés sur Sephadex (III.5.2) et ne donnent lieu à aucune vague polarographique. La concentration de Fe(III) et le nombre moyen de OH^- par Fe(III) sont $|\text{Fe}|_s$ et $\bar{n}_s$ respectivement.

Dans une solution non séparée le nombre de formation, $\bar{n}$, ou nombre moyen de OH^- par Fe(III), est donné par:

$$\bar{n} = \frac{[\text{OH}]_a - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_1}{[\text{Fe}]_t} = \frac{[\text{OH}]_t}{[\text{Fe}]_t} \quad (23)$$

où $[\text{H}^+]_1$ est la concentration en H^+ mis en excès dans la solution de fer, avant hydrolyse

$[\text{OH}]_a$ est la concentration totale de OH^- ajoutée à la solution

$[\text{OH}]_t$ est la concentration de OH^- ajoutée en excès après neutralisation de $[\text{H}^+]_1$

$[\text{Fe}]_t$ est la concentration totale en Fe(III)

$$[\text{Fe}]_t = [\text{Fe}]_c + [\text{Fe}]_p + [\text{Fe}]_s$$

$[\text{H}^+]_1$ et $[\text{OH}^-]$ sont les concentrations de H^+ et OH^- mesurées au moyen d'une électrode de verre.

En introduisant les valeurs de $\bar{n}$, n_c , n_p , et n_s définies auparavant et l'équation (23) dans la relation

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_c + [\text{OH}]_p + [\text{OH}]_s$$

on obtient:

$$\bar{n} \cdot [\text{Fe}]_t = \bar{n}_c \cdot [\text{Fe}]_c + \bar{n}_p \cdot [\text{Fe}]_p + \bar{n}_s \cdot [\text{Fe}]_s \quad (24)$$

Les résultats polarographiques montrent que $[\text{Fe}]_s$ peut être négligé. En effet, la table VI donne la valeur de $f_2 = \frac{i_t - i_1}{i_2}$ calculée à différents pH. i_t , i_1 et i_2 , qui ont été définis au chapitre III par 2 sont reliés respectivement à $[\text{Fe}]_t$, $[\text{Fe}]_c$ et $[\text{Fe}]_p$.

On peut vérifier que pour des valeurs de pH comprises entre 2,3 et 2,7 la valeur de f_2 peut être considérée comme indépendante du pH. D'après le mécanisme de réduction proposé (par.IV.3.1) la valeur de f_2 est donnée par

$$f_2 = \frac{j}{n \cdot p} \sqrt{\frac{D_c}{D_p}}$$

où D_c est le coefficient de diffusion moyen des espèces "simples" et j le nombre total de Fe(III) dans le polymère $(\text{Fe}_p(\text{OH})_q)_n - \text{P}$.

Table VI

Variation du paramètre $f_2 = (i_t - i_1) / i_2$ en fonction du pH et du vieillissement de la solution.

$[\text{Fe}]_t = 5.10^{-3}\text{M}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m = 1.56 \text{ mg. sec}^{-1}$; $t = 4.00 \text{ sec}$

3 jours		7 jours		11 jours	
pH	f_2	pH	f_2	pH	f_2
2.32	3.12	2.30	2.95	2.26	3.45
2.31	2.85	2.30	3.06	2.28	3.25
2.34	2.86	2.30	3.13	2.32	3.34
2.35	2.81	2.32	3.13	2.32	3.39
2.36	2.76	2.34	3.17	2.35	2.41
2.41	3.02	2.35	3.00	2.40	3.28
2.41	2.83	2.39	3.08	2.43	3.35
2.44	2.74	2.43	3.00	2.44	3.15
2.48	2.79	2.48	3.13	2.49	3.18
2.53	2.84	2.53	3.07	2.52	3.30
2.58	2.93	2.59	3.22	2.59	3.33
2.64	2.80	2.66	3.33	2.68	3.31

Après 3 jours d'hydrolyse la valeur de f_2 que l'on obtient pour la solution non séparée est la même que celle que l'on obtient ($f_2 = 2.84$) pour le polymère exclu par le gel Sephadex - G 25 mesurée 1 jour après la préparation de la

solution (III.5.2). Puisque, dans ce dernier cas on a $|\text{Fe}|_s = 0$, les résultats précédents indiquent que dans une solution non fractionnée, $|\text{Fe}|_s$ peut également être négligé dans le domaine de pH étudié.

Dans ces conditions, du fait de la proportionalité entre i_1 et $|\text{Fe}|_c$ et i_2 et $|\text{Fe}|_p$ respectivement, on a :

$$\frac{i_1}{i_t} = \frac{|\text{Fe}|_c}{|\text{Fe}|_t} \quad , \quad f_2 \cdot \frac{i_2}{i_t} = \frac{|\text{Fe}|_p}{|\text{Fe}|_t} \quad \text{et} \quad f_2 \cdot i_2 = i_t - i_1$$

En combinant ces relations et l'équation (24) on obtient:

$$f_2 \cdot \frac{i_2}{i_t} = \frac{\bar{n}}{(\bar{n}_p - \bar{n}_c)} - \frac{\bar{n}_c}{(\bar{n}_p - \bar{n}_c)} \quad (26)$$

La figure 34 montre les résultats obtenus en traçant $f_2 \cdot i_2/i_t$ en fonction de $\bar{n}$. La relation linéaire obtenue indique que $\bar{n}_p$ et $\bar{n}_c$ sont constants dans le domaine de pH étudié et que le système se comporte comme s'il y avait 2 groupes de composés indépendants. Ceci est en accord avec l'hypothèse de Spiro et coll. (22) qui observent la présence en solution de deux fractions discrètes, dont l'une comprend des composés de poids moléculaire faible et l'autre des composés dont les poids moléculaires sont élevés mais repartis dans un domaine de P.M. relativement étroit, contrairement à l'hypothèse émise par Jander et Winkel (21) qui admettaient en solution la présence d'une série continue de complexes allant des complexes "simples" jusqu'à la forme polymérisée.

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine on peut calculer les valeurs de $\bar{n}_c$ et $\bar{n}_p$. Ces valeurs sont données dans la table VII. Malgré l'erreur relativement grande sur les valeurs de $\bar{n}_c$ due à l'extrapolation des droites, les valeurs obtenues semblent indiquer que $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$ est l'un des constituants importants des espèces "simples" puisque

la majorité des espèces "simples" connues actuellement ($\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$) ont un rapport OH/Fe égal à 1.

Les valeurs de n_p (2.7 ± 0.2 à 3 j et 7 j et 2.6 ± 0.2 à 11 j) concordent assez bien avec celle obtenue par Spiro qui était de 2.3 - 2.5 (22).

Table VII

Valeurs de $\bar{n}_c$ et de $\bar{n}_p$ en fonction du vieillissement.

$T = 25^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}]_t = 5.10^{-3} \text{ M}$; $m = 1.56 \text{ mg. sec}^{-1}$; $t = 4.00 \text{ sec}$

	3 jours	7 jours	11 jours	42 jours
$\bar{n}_c$	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.2	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.1
$\bar{n}_p$	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.3	2.6 ± 0.2	2.5 ± 0.2

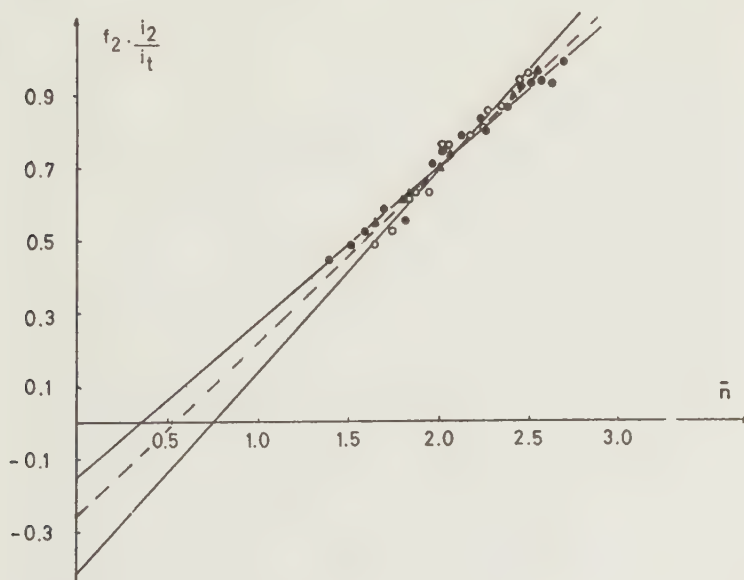


Figure 34

Variation de $f_2 \cdot \frac{i_2}{i_t}$ en fonction de $\bar{n}$. • : 3 jours.
o : 11 jours. ▲ : 42 jours. après préparation des solutions.

Temps de goutte: 4.00 s. Débit du mercure: 1.56 mg/s.

$[\text{Fe}]_t = 5.10^{-3} \text{ M}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

V.2. Discussion sur les causes de la stabilité du polymère

Dans la table VI on peut remarquer qu'il y a une légère augmentation de f_2 avec le temps. Par rapport au modèle proposé une telle évolution peut correspondre soit à une augmentation du poids moléculaire de $P-(Fe_p(OH)_q)_n$ soit à une diminution de la fraction de fer(III) du polymère qui est réduite à l'électrode. La dernière possibilité est en accord avec l'augmentation du nombre de pont oxo avec le temps. En effet, une plus grande fraction de pont oxo par rapport aux ponts hydroxo rend le polymère plus inerte. D'autre part le fait que la variation de $E_{\frac{1}{2}}$ avec le temps n'est pas très importante (ch.III.3.) montre que la nature des espèces réductibles $Fe_p(OH)_q$ n'est pas fortement modifiée durant le vieillissement du polymère. Cette observation peut aussi s'expliquer en admettant que le vieillissement est causé principalement par une transformation lente des ponts hydroxo en ponts oxo dans le "squelette". En effet, si ce processus fait intervenir l'incorporation de particules $Fe_p(OH)_q$ dans le squelette P, on ne doit obtenir qu'un changement de la concentration de $Fe_p(OH)_q$ et non de sa composition, ce qui est effectivement observé expérimentalement (par. V.1.). Ce type de vieillissement doit conduire à une diminution de la densité de charge des particules, puis à la précipitation par coagulation, lorsque cette densité est trop faible. Puisque les particules à haut poids moléculaire ont une plus faible densité de charge que les particules à faible poids moléculaire, les complexes $Fe_p(OH)_q$ qui se trouvent sur la surface peuvent donc assurer une stabilisation des particules polymérisées en les empêchant de coaguler et de précipiter. Ceci est en accord aussi avec les observations faites lors de la séparation où on remarquait une grande adsorption du fer(III) sur la colonne. Cette adsorption peut être attribuée

à la floculation du polymère causée par la diminution de la densité de charge qui résulte de la séparation d'une partie des espèces de faible poids moléculaire fixées sur sa surface. Finalement il est très probable que les particules $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ ou $\text{P}-(\text{Fe}_p(\text{OH})_q)_n$ aient un rôle important dans le processus de floculation des silicates par les sels de fer(III), tel qu'il est utilisé lors du traitement de l'eau potable. Il semble donc que les techniques voltammétriques présentées ici puissent permettre une meilleure compréhension de l'hydrolyse du fer(III) mais aussi d'étudier les processus de coagulation utilisés dans le traitement des eaux, comme cela sera montré plus en détail dans les paragraphes suivants.

V.3. Application au contrôle de la stabilité des colloïdes

V.3.1. Introduction

L'élimination des colloïdes minéraux en suspension dans les eaux est une des opérations qu'il est indispensable d'effectuer au cours du traitement des eaux destinées à la consommation. Souvent ces colloïdes sont destabilisés par adjonction de sels de Al(III) ou de Fe(III) dont les produits d'hydrolyse s'adsorbent sur les colloïdes ou modifient la structure de leur double couche et favorisent ainsi leur précipitation. D'autres coagulants ont été proposés pour éviter les inconvénients des coagulants inorganiques mais à ce jour peu de stations ont remplacé les sels cités auparavant (48). L'efficacité de l'opération dépend fortement de la quantité de métal ajoutée (49) tout excès pouvant provoquer une restabilisation par inversion de charge.

La Mer (50-52) a introduit, pour distinguer les différents mécanismes de destabilisation des colloïdes, les termes de coagulation et de floculation. Le premier décrit la destabili-

sation due à l'adjonction à la solution colloïdale d'un électrolyte indifférent (agent coagulant) alors que le second représente la destabilisation due à la formation de ponts entre les colloïdes par l'agent floculant ajouté.

Toutefois, la classification des solutions hydrolysées des métaux en agents coagulants ou floculants ne peut pas être appliquée sans nuances.

La présence dans les solutions hydrolysées d'espèces fortement chargées et de complexes polynucléaires de poids moléculaire élevé leur confère un pouvoir de destabilisation élevé. De plus, ces espèces hydrolysées ont la faculté de s'adsorber aux interfaces (53-54). L'influence sur la destabilisation des colloïdes, de ces phénomènes d'adsorption doit donc être prise en considération. Les travaux de Matijevic et Janauer (55) et de Stumm et O'Melia (56) ont décrit d'une manière exhaustive la littérature parue sur ce sujet et ont essayé de préciser l'influence des différents paramètres sur la destabilisation. Ces derniers ont mis en évidence la relation stoechiométrique existant entre la concentration critique de coagulation (CCC), la concentration critique de restabilisation (CSC) et la surface effective des particules solides en suspension, montrant que, suivant les conditions, les phénomènes d'adsorption deviennent importants et que l'aggrégation des particules de silice n'était pas due uniquement à des effets purement électrostatiques mais aussi chimiques. Toutefois, il n'était pas possible de faire la distinction entre l'aggrégation par un mécanisme comportant la formation de ponts entre les polymères de fer(III) adsorbés et celle comportant l'interaction entre particules de silice dont la charge a été neutralisée par les charges positives des espèces hydrolysées du fer(III).

Nous avons montré dans le chapitre III par 2 que les techniques voltammétriques permettaient de mettre en évidence ces phénomènes d'adsorption. Nous avons donc cherché à vérifier s'il était possible d'appliquer la technique du "cathodic stripping"(ch.II par. 1.4) dans le contrôle de ces paramètres et de confirmer les résultats obtenus par Stumm et coll. (56) grâce à d'autres techniques.

V.3.2. Etude de la stabilité cinétique des solutions hydrolysées de fer(III)

L'utilisation du "bathodic stripping" du fer(III) hydrolysé, est toujours basé, quelque soit le but recherché, sur la linéarité existant entre i_p et la concentration de Fe(III) dans le polymère. Dans la figure 35 (table VIII) on montre l'évolution du courant de pic en cathodic stripping en fonction de la concentration en Fe^{+3} de la solution. Les valeurs reportées dans la table VII ont été obtenues en plaçant dans la cuve une solution de HNO_3 au même pH et la même force ionique que ceux des solutions stock de fer(III) hydrolysé préparées comme au chap.II par. 3 .On ajoute ensuite des volumes croissants de solution stock et on enregistre le courant de pic. Les rapports R des solutions stock sont 1.0 , 2.0 , et 2.5 respectivement.

On remarque une différence sensible entre les valeurs obtenues pour les différents rapports R. Ceci avait déjà été observé lors de l'étude effectuée en polarographie normale où l'on a constaté que le courant i_2 est proportionnel au rapport R pour des rapports inférieures à 2.2.

Au delà la relation n'était plus observée et on constatait une diminution du courant, probablement due à une précipitation partielle. Pour cette raison nous avons utilisé pour la suite de l'étude le rapport $R = 2.0$.

Table VIII

Relation entre le courant de pic, i_p , et la concentration du fer(III) pour différents rapport R. Les conditions de mesure sont celles décrites au chap.II par. 1.4.

$[\text{Fe}]_t$ (M)	i_p (nA)		
	R = 1.0	R = 2.0	R = 2.5
$9.98.10^{-6}$	36	113	50
$1.99.10^{-5}$	93	185	162
$2.98.10^{-5}$	144	266	284
$3.97.10^{-5}$	204	378	300
$4.95.10^{-5}$	254	475	416
$5.93.10^{-5}$	315	588	497
$6.90.10^{-5}$	375	628	578
$7.87.10^{-5}$	420	726	675
$8.84.10^{-5}$	430	796	748
$9.80.10^{-5}$	485	888	793

Si l'on travaille suivant la procédure indiquée au paragraphe 1.4.ch.II, en particulier si l'on garde constant le temps de dégazage entre la fin du balayage et la mesure suivante, on observe une relation linéaire entre le courant de pic et la concentration totale en fer(III) (figure 35). Si ces conditions ne sont pas strictement réalisées la relation linéaire n'est pas observée en raison d'un processus lent de disparition de l'espèce responsable de l'apparition du pic en "cathodic stripping". La cinétique de cette disparition sera étudiée au paragraphe suivant.

En raison de sa sensibilité à une seule sorte d'espèce hydrolysée le "cathodic stripping" est une méthode intéressante pour l'étude du comportement des solutions très diluées du Fe(III).

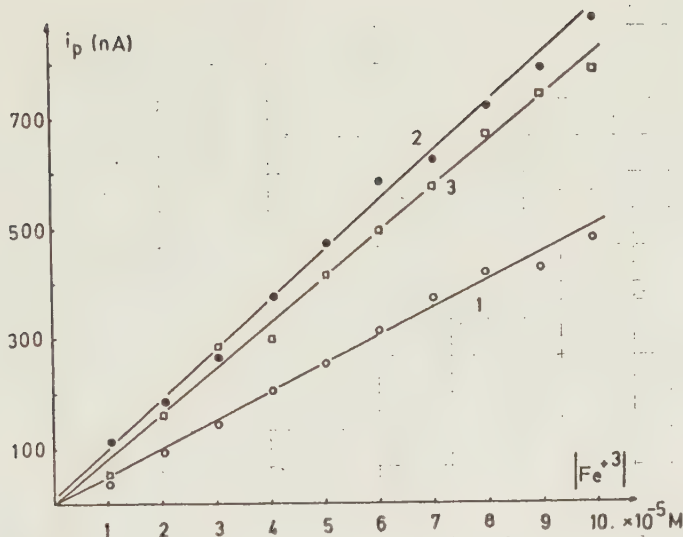


Figure 35

Variation du courant de pic, i_p , en fonction de la concentration en $Fe(III)_t$ pour différents rapports R , mesurés par "cathodic stripping", aux conditions décrites au ch. II.1.1.

1: $R = 1.0$ 2: $R = 2.0$ 3: $R = 2.5$

Concentration de la solution stock : $[Fe]_t = 10^{-3} M$.

V.3.3. Cinétique de disparition de l'espèce adsorbable

Ces études de cinétique ont été effectuées sur des solutions préparées à partir de la solution stock préparée par dissolution du polymère obtenu par lyophilisation (chap. II. 2. .). La figure 36 montre le résultat de l'analyse logarithmique de la décroissance du courant de pic, i_p , en fonction du temps, pour différents pH. L'influence du pH sur la dissociation du polymère a été étudiée par Sommer (30) dans des conditions d'acidité plus élevées (0.5 M en HNO_3). Les expériences effectuées ici sont faites dans des conditions très différentes.

Dans le domaine de concentration en $|\text{Fe}^{+3}|_t$ étudié la concentration en $|\text{H}^+|$ est toujours en grand excès par rapport à celle du polymère. De plus les concentrations en fer(III) sont beaucoup plus faibles que celles utilisées par Sommer. Ceci est dû à la nécessité d'étudier ces réactions dans un domaine de concentration compatible avec celui qu'on utilise dans les études de destabilisation des colloïdes.

Il est donc probable qu'on n'observe pas d'influence notable du pH sur la cinétique de décomposition, ce qui est en effet montré dans la figure 36. Les constantes de vitesse calculées à partir des pentes des droites représentées dans la figure 36 sont reportées dans la table IX.

Table IX

Valeurs des constantes de vitesse de disparition du polymère pour différents pH et concentrations.

a)	pH	k (sec ⁻¹)	Fe _t = 1.05 .10 ⁻⁵ M conditions du cathodic stripping ; voir ch.II par. 1.1.
	2.50	2.81 .10 ⁻⁴	
	3.00	2.02 .10 ⁻⁴	
	3.50	2.56 .10 ⁻⁴	
	4.00	2.42 .10 ⁻⁴	
	4.50	2.84 .10 ⁻⁴	
b)	Fe ⁺³ _t	k (sec ⁻¹)	pH = 2.50 cathodic stripping: voir ch.II.1.1.
	2.62.10 ⁻⁶ M	3.32.10 ⁻⁴	
	5.22.10 ⁻⁶ M	3.84.10 ⁻⁴	
	1.04.10 ⁻⁵ M	1.80.10 ⁻⁴	
	2.61.10 ⁻⁵ M	1.85.10 ⁻⁴	
	5.00.10 ⁻⁵ M	2.27.10 ⁻⁴	

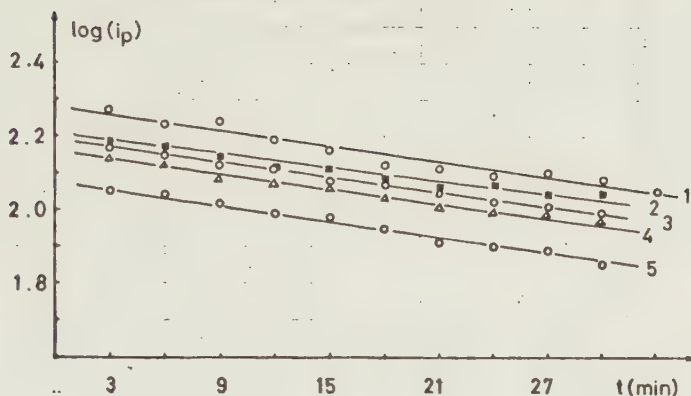


Figure 36

Analyse logarithmique de la décroissance de i_p (courant de pic) en fonction du temps pour différents pH. Solution hydrolysée de Fe(III) de $R = 2.0$, séparée sur Séphadex G-25, lyophilisée et redissoute dans H_2O . Diluée à $[Fe]_t = 1.10^{-5}$ M. Cathodic stripping : conditions décrite au ch.II.1.1.

1: pH = 2.50 2: pH = 3.00 3: pH = 3.50 4: pH = 4.00
5: pH = 4.50

Dans la figure 37 on montre l'influence de la concentration sur la vitesse de disparition de l'espèce adsorbable au pH = 2.50, présentée sous forme logarithmique. La valeur de la pente de chaque droite permet de calculer les constantes de vitesse qui sont reportées dans la table IX .

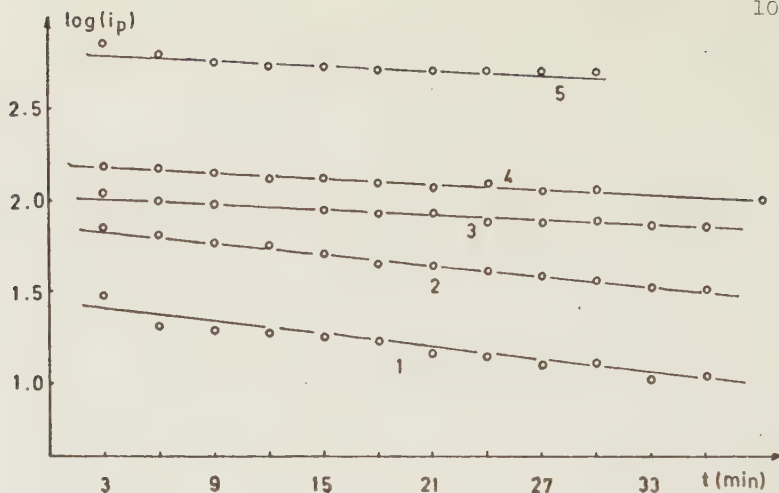


Figure 37

Analyse logarithmique de la décroissance de i_p (courant de pic) en fonction du temps pour différentes concentrations de Fe(III). Solution hydrolysée de Fe(III) de $R = 2.0$, séparée sur Séphadex-G-25, lyophilisée et redissoute dans H_2O . Diluée à la concentration voulue, pH de la solution: 2.50. $|Fe|_t$ égal à :

1: $2.62 \cdot 10^{-6} M$ 2: $5.22 \cdot 10^{-6} M$ 3: $2.61 \cdot 10^{-5} M$

4: $1.04 \cdot 10^{-5} M$ 5: $5.00 \cdot 10^{-5} M$

Cathodic stripping: conditions décrites au ch. II.1.1.

Les valeurs de k de décomposition sont en accord avec celles déterminées par Sommer (30) pour des solutions relativement vieilles (150 - 200 h). Sommer avait de plus constaté que la stabilité des solutions en présence d'acide diminuait avec le vieillissement et que l'adjonction d'acide les faisait précipiter immédiatement. Ceci est en accord avec les conclusions citées auparavant (ch. V.2.) sur les causes de la stabilité du polymère. L'adjonction d'acide à des concentrations suffisamment élevées provoque la décomposition des particules à la surface du polymère, et le squelette coagule du fait de la diminution de la densité de charge des particules.

V.3.4. Destabilisation des colloïdes

La solution à destabiliser est placée dans une cuve thermostatisée. La titration est effectuée comme indiqué au paragraphe II.1.1. , au moyen de la solution contenant le polymère isolé comme décrit auparavant (chap. II par 2) Le point final de la titration est déterminé par l'apparition et l'augmentation du pic d'adsorption. Celui-ci n'apparait pas avant qu'un excès de coagulant ait été ajouté. Deux courbes de titrations caractéristiques sont montrées sur la figure 38 .

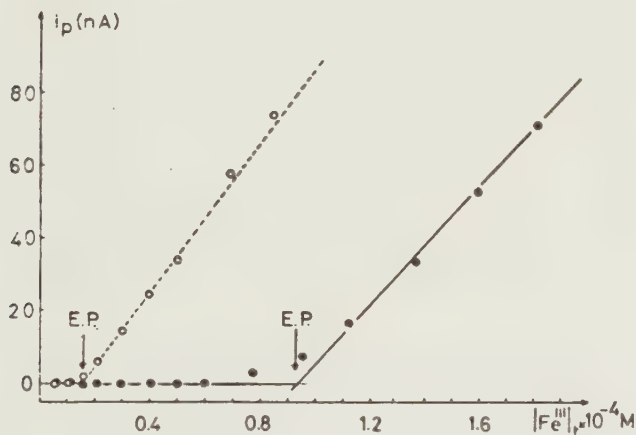


Figure 38.

Titration par cathodic stripping de silice LUDOX-AM avec une solution hydrolysée de Fe(III) séparée sur Sephadex G-25, lyophilisée et reconstituée dans H_2O : $|Fe|_t = 10^{-3} \text{ M}$, $pH = 3.40$. Les conditions polarographiques sont celles indiquées au ch. II.4.1. o : surface = 2.20 m²/l ● : surface = 22.0 m²/l

On remarque que le point équivalent dépend fortement de la surface de la suspension colloïdale. La correspondance entre le point équivalent (P.E.) du "cathodic stripping" et les paramètres classiques qui caractérisent le comportement d'un colloïde, soit la CCC et la CSC (voir def. V.3.1.), est montrée dans la figure 39 dont les valeurs sont reportées dans la table X .

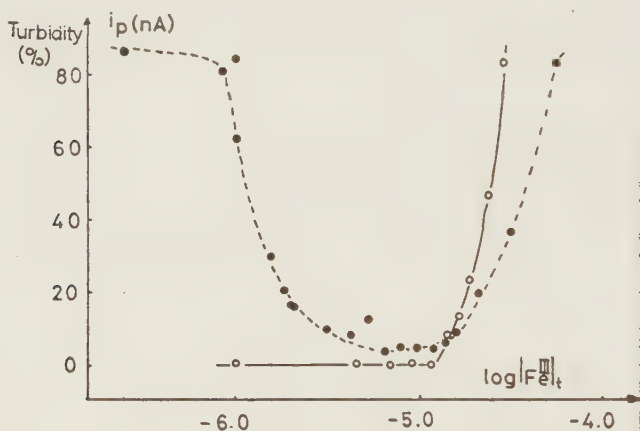


Figure 39.

Comparaison entre cathodic stripping et Jar test (turbidimétrie) pour la titration de MIN-U-SIL ($\phi = 5 \mu m$) avec une solution non séparée de fer(III). Solutions stock: $Fe(III)_t = 10^{-3} M$, $R = 2.0$, $pH = 3.13$. pH de la solution à titrer: 3.13 , Surface totale de la suspension: $4 m^2/l$. Turbidité est définie selon $1 - I/I_0$ où I est mesuré à 180° et à $650 nm$, sur la solution surnageante après un temps de décantation de 5 minutes.

- turbidité
- intensité du courant de pic (nA)

Table X

Comparaison entre "Jar test" et "cathodic stripping".

Jar test: MIN-U-SIL $8.10^{-2}\%$. $S = 4 \text{ m}^2/\text{l}$. $\text{pH} = 3.12$

$[\text{Fe}]_t \text{ (M)}$	$\log [\text{Fe}]_t$	$T^{(1)}$	$[\text{Fe}]_t \text{ (M)}$	$\log [\text{Fe}]_t$	$T^{(1)}$
$8.00.10^{-7}$	-6.097	84	$9.00.10^{-6}$	-5.046	5
$1.00.10^{-6}$	-6.00	61;82	$1.00.10^{-5}$	-5.00	5
$1.50.10^{-6}$	-5.824	29	$1.10.10^{-5}$	-4.959	4.5
$1.75.10^{-6}$	-5.75	20	$1.30.10^{-5}$	-4.89	4
$2.00.10^{-6}$	-5.699	16;15	$1.50.10^{-5}$	-4.82	9
$3.00.10^{-6}$	-5.523	10	$2.00.10^{-5}$	-4.70	20
$4.00.10^{-6}$	-5.398	9	$3.00.10^{-5}$	-4.52	37
$5.00.10^{-6}$	-5.301	12.5	$5.00.10^{-5}$	-4.301	82
$7.00.10^{-6}$	-5.155	4.5			

Cathodic stripping: MIN-U-SIL $8.10^{-2}\%$. $S = 4 \text{ m}^2/\text{l}$. $\text{pH} = 3.12$

$[\text{Fe}]_t \text{ (M)}$	$\log [\text{Fe}]_t$	$i_p \text{ (nA)}$
$4.48.10^{-6}$	-5.35	0
$6.70.10^{-6}$	-5.17	0
$8.91.10^{-6}$	-5.05	0
$1.11.10^{-5}$	-4.954	0
$1.33.10^{-5}$	-4.875	0
$1.55.10^{-5}$	-4.81	8
$1.77.10^{-5}$	-4.753	13
$2.20.10^{-5}$	-4.658	46
$2.62.10^{-5}$	-4.582	82

(1) Turbidité: mesurée à 650 nm sur la solution surnageante; définie selon $1 - I/I_0$ où I est mesuré à 180° .

On remarque immédiatement que le point final du "cathodic stripping" correspond à la concentration critique de restauration (CSC). Lors de ces mesures on a utilisé comme modèle de silice la solution de MIN-U-SIL car les particules de LUDOX-AM ne permettent pas d'observer des variations notables en mesurant simplement la transmission à 180° . De plus la solution utilisée pour la titration n'est pas séparée sur gel car de trop grandes quantités auraient été nécessaires pour les expériences de "Jar test", qui nécessitent l'utilisation de grands volumes de solution. On a donc utilisé dans ce cas, des solutions hydrolysées ayant le même rapport R. Nous avons effectué différentes titrations de LUDOX-AM dans le but de mettre en évidence la relation entre CSC et la surface effective du colloïde à destabiliser.

Dans la table XI on donne les résultats obtenus pour différentes concentrations de LUDOX-AM et de MIN-U-SIL 5. Ces valeurs sont représentées dans la figure 40 qui montre la relation entre le P.E. et la surface effective du colloïde. La surface joue un rôle déterminant alors que la nature du colloïde est peu importante puisque les valeurs du CSC obtenues pour le MIN-U-SIL se situent sur la même droite $\log \text{P.E.} = f(\log S)$ que celles de LUDOX-AM. Cette figure confirme également la validité de la relation stoechiométrique entre CSC et surface du colloïde établie par Stumm et coll. (56), dont les valeurs sont aussi représentées sur la figure 40, à titre de comparaison. Il est intéressant de constater que les valeurs obtenues par "cathodic stripping" sont en bon accord avec celles obtenues par ces auteurs au moyen de techniques différentes telles que la mesure de la vitesse de refiltration et la mesure de la dispersion de la lumière qui sont souvent d'une utilisation assez délicate.

La technique du "cathodic stripping" est donc utilisable pour mettre en évidence l'importance qu'ont les phénomènes de sorption dans la coagulation et restabilisation des colloïdes

Table XI

Relation entre P.E. (CSC) et surface effective du colloïde pH de la solution colloïdale et de la solution destabilisante = 3.40. LUDOX-AM: surface spécifique 220 m²/g. MIN-U-SIL : surface spécifique 5 m²/g.

Conc. LUDOX-AM (% poids)	log ₂ surface m ² /l	log CSC
5.10 ⁻⁴	0.041	-5.30
1.10 ⁻³	0.342	-4.78
2.10 ⁻³	0.643	-4.45
5.10 ⁻³	1.041	-4.26
1.10 ⁻²	1.342	-4.01
2.10 ⁻²	1.643	-3.58
Conc. MIN-U-SIL (% poids)	log surface m ² /l	log CSC
2.10 ⁻²	0.00	-5.05
4.10 ⁻²	0.301	-4.71
8.10 ⁻²	0.602	-4.35

au moyen des solutions hydrolysées du Fer(III). De plus, l'utilisation de cette technique n'est pas limitée aux pH relativement acides auxquels on a effectués ces expériences, mais pourrait probablement être étendue aux pH des eaux naturelles, comme l'attestent les résultats décrits au ch. III. 6.5.

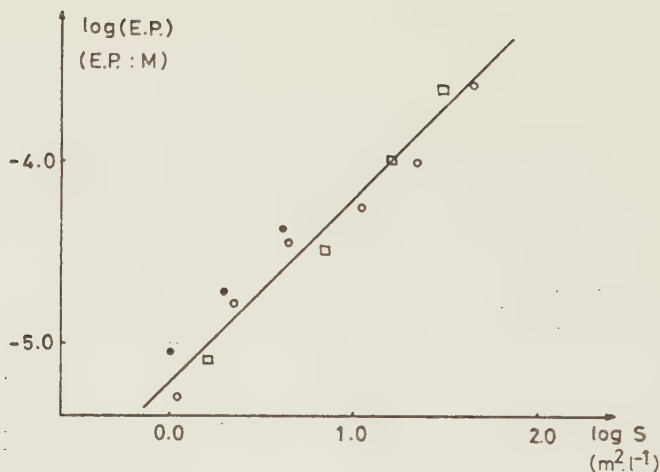


Figure 40

Relation entre le point équivalent (P.E.) obtenu par cathodic stripping et la surface du colloïde LUDOX-AM ($\phi = 15$ nm).

Solution de fer(III) séparée sur Sephadex G-25, lyophilisée, redissoute dans H_2O . Solution stock: $Fe(III)_t = 10^{-3} M$, pH 3.40. pH de la solution à titrer: 3.40.

□ LUDOX-AM

● MIN-U-SIL 5

□ O'Melia et Stumm(56)

V.3.5. Calcul du rapport Al/Si dans Ludox - AM

Dans LUDOX-AM la charge est entièrement due aux modifications de la surface des particules du fait de l'introduction d'anions aluminate, selon la réaction (57):



La stabilité du sol est accrue du fait de la création d'une charge négative fixe sur la surface de la particule même aux pH relativement acides où les groupes silanols ne sont pas dissociés. Dans LUDOX-AM la quantité de $Al(OH)_4^-$ est telle que

le rapport Al/Si est de 0.8 % (58). Ce rapport peut être vérifié dans notre cas à partir des valeurs données dans la table XI. en admettant qu'à ce pH la charge est entièrement due à la fixation d'ions aluminate. Dans le par. 1 ch. V on a mesuré la valeur de 2.7 pour le nombre de OH^- par atome de Fe(III) dans le polymère. Pour la destabilisation on utilise donc 0.3 mole de charge par atome de Fe. En première approximation on peut utiliser la CSC (table XI) pour calculer le nombre total de mole de charges A à compenser pour destabiliser le colloïde. Ceci est égal à:

$$A = 0.3 \times |CSC| \text{ (mole de charge)}$$

Connaissant la quantité de SiO_2 dans chaque solution on peut calculer le nombre de mole de Si dans chaque solution et le rapport

$$A / \text{nombre de mole de Si}$$

est égal au rapport Al/Si dans la LUDOX-AM. Dans la table XII on donne le résultat de ce calcul.

Table XII

Calcul du rapport Al/Si dans LUDOX-AM. pH = 3.40. Rapport OH/Fe dans le polymère = 2.7. Calcul effectué à partir des résultats reportés dans la table XI.

LUDOX-AM (% en SiO_2)	log CSC	Al/Si (%)
5.10^{-4}	-5.30	1.80
1.10^{-3}	-4.78	2.98
2.10^{-3}	-4.45	3.19
5.10^{-3}	-4.26	1.97
1.10^{-2}	-4.01	1.75
2.10^{-2}	-3.58	2.36

Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celle décrite dans la littérature (57,58).

Ceci peut être dû au fait que la valeur de la concentration en Fe(III) utilisée pour le calcul de la charge à compenser est trop élevée et se situe probablement entre le CSC et la CCC. Compte tenu de ces approximations la valeur du rapport Al/Si obtenue par cette technique peut être considérée comme satisfaisante.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons montré que les techniques voltamétriques permettaient d'étudier le comportement des produits d'hydrolyse de Fe(III) en solution aqueuse à des concentrations comprises entre 5.10^{-3} M et 10^{-3} M dans un domaine de pH relativement acide.

L'étude de ce comportement et la caractérisation de l'espèce associée à la vague polarographique nous ont permis de postuler que la vague polarographique était due à la réduction d'un composé polynucléaire du Fe(III).

L'étude plus détaillée du comportement électrochimique nous a conduit à l'élaboration d'un mécanisme de réduction comportant des réactions chimiques couplées au transfert de charge et l'adsorption des différentes espèces.

Le traitement mathématique des résultats nous a permis de dériver l'équation de la vague polarographique et de tester l'influence des différents paramètres.

A partir de ces résultats, on a pu émettre une hypothèse quant à la structure et à la stabilité du polymère en solution. Celle-ci serait due à l'existence, à la surface de ce dernier, d'espèces dissociables fortement chargées. Celles-ci stabiliseraient un squelette relativement peu chargé par un mécanisme analogue à celui qui assure la stabilité des colloïdes.

Si on élimine brusquement ces particules fortement chargées, par décomposition acide ou par réduction à l'électrode, le squelette peut coaguler et s'adsorber aux interfaces. Cette adsorption donne lieu, sur l'électrode de mercure, à un pic observable au moyen de la technique du "cathodic stripping". Cette technique a été utilisée avec succès pour l'étude de la destabilisation des colloïdes minéraux. Lors de ces études, on a mis en évidence l'importance des phénomènes de sorption dans les mécanismes de destabilisation au moyen des composés hydrolysés du Fer(III).

En conclusion, ce travail ouvre de nouvelles possibilités dans l'étude des réactions d'hydrolyse du Fe(III) et dans la comportement des produits de ces réactions. Ces interactions peuvent être étudiées au moyen de la technique du cathodic stripping à des concentrations proches de celles des eaux naturelles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Hedström P.O.A. Arkiv Kemi 6,1 (1953)
- 2) Biedermann G.,résultats cités par Schlyter ref. 7
- 3) Ciavatta I., Grimaldi M., J.Inorg.Nucl. Chem. 37,163 (1975)
- 4) Siddal T.H.,Vosburgh W.C.,J.Am.Chem.Soc. 73, 4270 (1951)
- 5) Milburn R.M.,Vosburgh W.C.,J.Am.Chem.Soc. 77,1352 (1955)
- 6) Milburn R.M., J.Am.Chem.Soc. 79,537 (1957)
- 7) Schlyter K., Trans.Roy.Inst.Technol. Stockolm No.196 (1962)
- 8) Arnek R., Schlyter K., Acta Chem. Scand. 22, 1327 (1968)
- 9) Wendt H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellschaft
"Physik. Chem." 66, 235 (1962)
- 10) Lutz B.,Wendt H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellschaft
"Physik. Chem." 74, 372 (1970)
- 11) Wendt H., Inorg. Chem. 8, 1527 (1965)
- 12) Sommer B.A., Margerum D.W., Inorg.Chem. 9,2517 (1970)
- 13) Mulay L.N.,Selwood P.W., J.Am.Chem.Soc. 77, 2693 (1955)
- 14) Lippard S.J., Schugar H.,Walling C., Inorg. Chem. 6,
1825 (1967)
- 15) Schugar H.,Rossman G.R.,Gray H.B., J.Am.Chem.Soc. 91, 4564
(1969)
- 16) Earnshaw A.,Figgis B.N.,Lewis J., J.Chem.Soc.(A) 1656 (1966)
- 17) Schugar H., Walling C., Jones R.B., Gray H.B.,
J.Am.Chem.Soc. 89, 3712 (1967)
- 18) Judkins M.R., Thesis Univ. of Calif. Berkeley 1968.
Diss. Abstract 28, (7) 2756 (1968)
- 19) Knudsen J.M., Larsen E., Moreira J.E., Fanskov O.,
Acta Chem. Scand. A 29, 833 (1975)
- 20) Weiser H.B., Inorganic Colloid Chemistry V. 2 Wiley & Sons.
In. New York (1935)
- 21) Jander G., Winkel A., Zur Anorg. Allgem. Chemie 193,1,(1930)
- 22) Spiro T.G., Allerton S.E., Renner J.,Terzis A., Bils R.,
Saltman P., J.Am.Chem.Soc. 88, 2721 (1966)
- 23) Van der Giessen A. Thesis Technical Univ. Eindhoven (1968)
- 24) Biedermann G., Schindler P., Acta Chem.Scand. II,731 (1957)
- 25) Henry R.A.,Rogers L.B., Separation science 3 (1) 11 (1968)

- 26) Murphy P.J., Posner A.M., Quirk J.P., J. Colloid and Interf. Science 52, 229 (1975)
- 27) Brady G.W., Kurkjian C.R., Lyden E.F.X., Robin M.B., P.Saltman, Spiro T., Terzis A., Biochemistry 7, 2185 (1968)
- 28) Hewkin D.J., Griffith W.P., J.Chem.Soc. (A) 472 (1966)
- 29) Schugar H., Rossman G.R., Gray H.B., J.Am.Chem.Soc. 91, 4564 (1969)
- 30) Sommer B.A. "Studies on the hydroxo-iron(III) dimer and polymer" Thesis, Purdue Univ., 1970
- 31) Knight R.J., Sylva R.N., J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 591(1974)
- 32) Bower V.E., Bates R.G., J. Research Natl. Bur. Standards 59, 261 (1957)
- 33) Charlot G. "Les méthodes de la chimie analytique" Analyse quantitative Ed. Masson 741, (1966)
- 34) Sephadex^R, "Théorie et pratique de la filtration sur gel" Pharmacia, Uppsala 1963
- 35) Schaap W.S., Laitinen H.A., Bailar J.L. J.Am.Chem Soc. 76, 5868 (1955)
- 36) Heyrowsky J., Kuta J., "Principles of Polarography" Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences Prague 1965
- 37) Vlcek A.A. "Progress in Inorganic Chemistry" Vol. V, F.A. Cotton (ed.) Interscience, New York p. 211 (1963)
- 38) Shaw D.J. "Introduction to colloid and surface chemistry" second ed. Butterworths 1970, p.32
- 39) Springer J. "Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen grosser Moleküle" Fritz-HaberInst. der Max Planck Gesellschaft, Berlin-Dahlem 1970
- 40) Lingane J.J. J.Am.Chem.Soc. 68, 2448 (1946)
- 41) Meites L. "Polarographic techniques" 2d. edition Interscience Published, New York 1965
- 42) Weissberger A., Rossiter B., "Techniques of Chemistry" Vol 1. Physical methods of chemistry, Part IIA: Electrochemical methods. Wiley Interscience, New York 1971
- 43) Mc Cord T.G., Hung H.L., Smith D.E., J.Electroanal. Chem. 21, 5-33 (1969)
- 44) Mc Cord T.G., Smith D.E., Anal.Chem. 41, 116 (1969)
- 45) Smith D.E., Anal. Chem. 35, 603 (1963)

- 46) Bockris J.O.M., Nagy Z., J. Chem.Ed. 50 839 (1973)
- 47) Kruyt H.R. "Colloid Science" Vol 1. Irreversible systems. Elsevier Publishing Cy. Amsterdam, 4th reprint: 1965
- 48) "Far test evaluation of polymer", J.Am.Water. Works Ass. January 1976
- 49) Stumm W., O'Melia C., J.Am.Water Works Ass. 60, (1968)
- 50) La Mer V.K., J.of Colloid Science 19, 291 (1964)
- 51) La Mer V.K., Healy T.W., Rev. Pure Appl. Chem.13, 112 (1963)
- 52) La Mer V.K., Healy T.W., J.Phys. Chem. 67, 2417 (1963)
- 53) Matijevic E., Abramson M.B., Ottewill R.H., Schulz K.F., Kerker M., J.Phys. Chem. 65, 1724 (1961)
- 54) Matijevic E., Janauer G.E., Kerker M., J.Colloid Science 19, 333 (1964)
- 55) Matijevic E., Janauer G.E., J.Colloid and Interf. Science 21, 197 (1966)
- 56) O'Melia C., Stumm W., J.Colloid and Interf. Science 23, 437 (1967)
- 57) Iler R.K., J.Colloid and Interf.Science 55, (1) 25 (1976)
- 58) Alexander, G.B., Iler R.K., US pat. 2 897 797 (du Pont) 1959
- 59) Buffle J., Greter F.L., Nembrini G., Paul J., Haerdi W. Z. Anal. Chem. en publication

